



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Институт естественных наук
и математики

Д. С. ЦВЕТКОВ
Т. В. АКСЕНОВА

ОБЩАЯ ХИМИЯ: ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Теория и упражнения

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Д. С. Цветков
Т. В. Аксенова

ОБЩАЯ ХИМИЯ: ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Теория и упражнения

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и специалитета
по направлениям подготовки 03.03.02 «Физика»,
05.03.04 «Гидрометеорология», 27.03.05 «Инноватика»,
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»,
04.03.01 «Химия», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 544.3/4(076.5)

ББК 24.5я73.5

Ц27

Рецензенты:

кафедра химии

Уральского государственного лесотехнического университета
(заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент *Е. Ю. Серова*);

Н. В. Проскурнина, кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Института физики металлов УрО РАН

Цветков, Д. С.

Ц27

Общая химия: основы химической термодинамики и кинетики : Теория и упражнения : учеб.-метод. пособие / Д. С. Цветков, Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 120 с.

ISBN 978-5-7996-2153-7

В учебно-методическом пособии рассмотрены основные законы и понятия общей химии, химической термодинамики и кинетики. Представлены примеры и задачи разного уровня сложности с подробным решением. Приведены упражнения для самостоятельной работы.

Для студентов, изучающих общую химию, овладевающих навыками применения теоретических представлений и законов химии для решения практических задач.

УДК 544.3/4(076.5)

ББК 24.5я73.5

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ	5
1.1. Основные понятия и определения.....	5
1.2. Законы стехиометрии	7
1.3. Химические процессы и способы их описания.	
Типы химической связи	9
1.3.1. Реакции без изменения степени окисления элементов	11
1.3.2. Реакции с изменением степени окисления элементов.....	12
Решение задач.....	12
Задачи для самоконтроля.....	14
2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	15
2.1. Первый закон термодинамики	
и его применение к простейшим процессам.....	15
Решение задач	20
Задачи для самоконтроля.....	28
2.2. Термохимия. Закон Гесса	30
Решение задач.....	36
Задачи для самоконтроля.....	44
2.3. Второй закон термодинамики	
и его применение к простейшим процессам.....	46
Решение задач	51
Задачи для самоконтроля.....	59
2.4. Критерии направленности самопроизвольных процессов	
в открытых системах	61
Решение задач	68
Задачи для самоконтроля.....	71
2.5. Химическое равновесие	73
Решение задач	79
Задачи для самоконтроля.....	86
3. РАСТВОРЫ	88
Решение задач.....	97
Задачи для самоконтроля.....	104
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	106
Решение задач	110
Задачи для самоконтроля.....	114
<i>Приложение. Термодинамические данные для некоторых веществ</i>	<i>116</i>
Список рекомендуемой литературы.....	119

ОТ АВТОРОВ

Предлагаемое учебно-методическое пособие представляет собой краткий курс по основам химической термодинамики и кинетики. Материал пособия распределен по четырем разделам, каждый из которых начинается с изложения теории, за которой следуют примеры решения задач и упражнения для самостоятельного решения. Главной целью пособия является демонстрация будущим исследователям и инженерам применения теоретических знаний для решения задач различной степени сложности. Выполнение упражнений и решение расчетных задач — это обязательная составляющая образовательного процесса, которая способствует лучшему усвоению материала, стимулирует самостоятельную работу, а также развивает навыки использования теоретических сведений на практике. Всего в книге содержится около 130 задач и упражнений. Ко всем расчетным задачам даны ответы. В приложении приведены термодинамические данные, необходимые для выполнения упражнений.

Пособие позволит студентам, обучающимся по нехимическим направлениям, систематизировать свои знания в области общей химии, химической термодинамики и кинетики.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

1.1. Основные понятия и определения

Химия — это наука о свойствах вещества и его превращениях; она включает законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснения.

По объектам исследования выделяют следующие фундаментальные разделы химии: органическая химия, неорганическая химия, геохимия, химия высокомолекулярных соединений, биохимия, аналитическая химия и физическая химия.

Химический элемент — это вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств. У всех атомов данного вида эти свойства одинаковы и отличаются от свойств атомов других элементов.

Соединение одинаковых атомов дает *простое вещество*, которое является формой существования элемента в свободном состоянии. При сочетании разных атомов образуются *сложные вещества*.

Атом — мельчайшая химически неделимая частица вещества. *Молекула* — мельчайшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

Масса атомов и молекул измеряется в *атомных единицах массы*, а. е. м. 1 а. е. м. равна $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Кроме того, используются *относительные атомные массы* элементов, которые представляют собой отношение массы атома данного элемента к $1/12$ массы атома ^{12}C .

Сумма атомных масс атомов, образующих молекулу, составляет *молекулярную массу*.

Количество вещества в химии очень часто измеряется в молях. *1 моль* вещества — это такое его количество, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул, ионов и др.), сколько атомов содержится в 12 г углерода ^{12}C .

Число частиц в 1 моле любого вещества — величина постоянная, равная $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ и называемая *постоянной Авогадро*.

Формула химического соединения — это условная запись количественного и качественного состава химического соединения с помощью символов химических элементов и стехиометрических индексов. Например, если элементы А и В образуют соединение A_2B_3 (молекулярного строения), то это означает, что 2 атома А соединяются в молекуле с 3 атомами В. В то же самое время, поскольку 1 моль любого элемента содержит одинаковое число частиц, также формула означает, что при образовании соединения A_2B_3 2 моля простого вещества А соединяются с 3 молями простого вещества В.

Химические вещества имеют молекулярное или немолекулярное строение. Вещества молекулярного строения состоят из отдельных молекул, и их формулы указывают число атомов разного сорта в молекуле. Например, молекула CO_2 имеет измеримую массу; она существует как отдельная частица в газовом, жидком и твердом состояниях.

Вещества немолекулярного строения состоят из атомов (атомное строение) или ионов (ионное строение). Ион — это атом или группа атомов, представляющих собой единое целое, которые несут электрический заряд. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, а отрицательно заряженные — *анионами*.

Формулы соединений немолекулярного строения выражают простейшее соотношение между атомами или ионами разных сортов в макроскопическом объеме вещества. В формулах ионных соединений принято сначала указывать катион, а затем анион. Соотношение катионов и анионов всегда таково, что указываемая формулой группа ионов в целом электрически нейтральна. Например, кристалл поваренной соли $NaCl$ состоит из ионов Na^+ и Cl^- в соотношении 1 : 1, а кристалл AlF_3 состоит из ионов Al^{3+} и F^- в соотношении 1 : 3. Ни в одном из этих ионных соединений нельзя обнаружить молекулы $NaCl$ или AlF_3 . Химической формуле таких веществ соответствует *формульная масса*, которая равна

сумме атомных масс всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого элемента в формуле.

Наряду с молекулярной массой и формульной массой используется понятие *молярной массы вещества*, т. е. массы 1 моля данного вещества. Из всего указанного выше очевидно, что молекулярная масса, формульная масса и молярная масса одного и того же вещества численно совпадают.

Таким образом, количество молей любого вещества можно рассчитать, зная его массу и молярную массу. Например, молярная масса воды, H_2O , равна $M = 2 \cdot M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 2 \cdot 1,008 + 15,999 = 18,015$ г/моль; следовательно, количество вещества в 100 г воды будет, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 100 / 18,015 = 5,551$ моль.

Способ записи формулы химического соединения в некоторых случаях позволяет дать дополнительную информацию и о его структуре. Например, формулы сульфатов аммония и алюминия, отражающие их химический состав, могут быть записаны в виде $\text{N}_2\text{H}_8\text{SO}_4$ и $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ соответственно. Однако больше информации о структуре этих соединений позволяет дать другая форма записи: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Запись формулы в таком виде означает, что группа атомов в скобках (ионы) ведет себя во многих химических превращениях как единое целое.

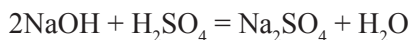
Еще более важно отражать структуру в записи химической формулы органических соединений. Каждому конкретному сочетанию атомов нескольких сортов в этих случаях может отвечать столько различных соединений, что отражать только химический состав (соотношение элементов) в формуле без соответствующей информации о структуре становится бесполезным.

1.2. Законы стехиометрии

К основным законам химии принято относить *стехиометрические законы*: закон эквивалентов, закон постоянства состава вещества и закон кратных отношений. *Стехиометрия* — это учение о количественных соотношениях между элементами в веществах и между веществами, вступившими в химическую реакцию.

Закон эквивалентов. Вещества вступают в реакцию в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам: $n_1 / n_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2$, где n_1 и n_2 — количества реагентов, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 — их эквиваленты.

Под эквивалентом понимают условную или реальную частицу, которая в реакциях эквивалентна одному атому водорода или электрону. Например, в реакции нейтрализации серной кислоты H_2SO_4 гидроксидом натрия NaOH с образованием сульфата натрия Na_2SO_4 :



эквивалент NaOH равен 1 (на один моль атомов водорода приходится один моль NaOH), а эквивалент серной кислоты — $\frac{1}{2}$ (на 2 атома водорода приходится 1 молекула H_2SO_4). Поэтому, в соответствии с законом эквивалентов $n_{\text{NaOH}} / n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 / 1$, что и отражено в уравнении реакции.

Закон постоянства состава. Состав химических соединений с молекулярной структурой остается постоянным независимо от способа их получения.

В противоположность этому состав веществ немолекулярного строения может изменяться в определенных пределах. Такие соединения называют нестехиометричными.

Закон кратных отношений. Если два каких-либо элемента образуют 2 или большее число соединений, то массовые количества одного из элементов, приходящиеся на одно и то же количество другого элемента, относятся друг к другу как небольшие целые числа. Например, углерод и кислород образуют два соединения: CO и CO_2 . Возьмем по 1 молю каждого соединения и посчитаем соотношение масс кислорода в них. На 12 г углерода в CO приходится 16 г кислорода, а в CO_2 — 32 г кислорода. Значит, соотношение масс кислорода, приходящихся на одну и ту же массу углерода (12 г), в этих соединениях составляет 16 : 32, или 1 : 2.

1.3. Химические процессы и способы их описания.

Типы химической связи

При протекании химических процессов происходит превращение одних веществ в другие, отличные от исходных по химическому составу и строению. При этом разрушаются старые химические связи и образуются новые.

Образование химической связи между двумя (или более) атомами обусловлено перекрыванием их внешних электронных оболочек, в результате чего полная энергия системы уменьшается. В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами возникают разные типы химической связи. Упомянем лишь две идеализированные модели химической связи: ковалентную и ионную.

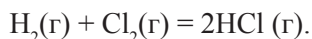
Ковалентная связь — тип химической связи между двумя атомами, возникающей при обобществлении валентных электронов, принадлежащих атомам. Образование молекулы водорода H_2 — один из наиболее простых примеров возникновения ковалентной связи. Число ковалентных связей, образованных данным атомом, определяет его валентность.

Ионная связь возникает при переносе одного или нескольких электронов от одного атома к другому, в результате чего атомы превращаются в ионы. Такой процесс оказывается энергетически выгодным при условии, что атом, отдающий электрон, обладает низким потенциалом ионизации. Атом же, присоединяющий электрон, обладает большим сродством к электрону.

Как отмечалось, ковалентные и ионные связи существуют только в предельных, идеализированных случаях. Реальные связи точно соответствуют этим модельным представлениям довольно редко. Правильнее сказать, что при взаимодействии атомов происходит образование такой связи, которая в большей или меньшей степени напоминает ковалентную или ионную в зависимости от того, насколько это позволяет достичь стабилизации, т. е. получить состояние с минимальной возможной энергией.

Для количественной характеристики сдвига электронных пар, образующих химические связи, от одного атома к другому в химическом соединении широко используется условная величина, называемая степенью окисления. *Степень окисления* — это условный заряд атома в соединении, вычисляемый из предположения, что оно состоит только из ионов. При расчете степени окисления учитывается, что степень окисления атомов некоторых элементов в соединениях сохраняется всегда одной и той же, например, +1 — водород, щелочные металлы; +2 — щелочноземельные металлы, цинк; +3 — алюминий; -2 — кислород (кроме пероксидов).

Химические реакции могут протекать в разных средах. При этом вещества — участники реакции — могут находиться в разных агрегатных состояниях. Если все реагенты находятся в одном агрегатном состоянии, то такие реакции называют *гомогенными*. Примером гомогенной реакции может служить реакция взаимодействия газообразных хлора и водорода:

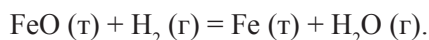


В этом случае важной количественной характеристикой реакционной системы является концентрация взаимодействующих компонентов. Концентрация i -го вещества в растворе может выражаться различными способами. Наиболее часто используются два вида концентраций:

1) мольно-объемная концентрация (или молярная концентрация, молярность) c_i — количество молей n_i i -го вещества в единице объема V раствора $c_i = n_i / V$; размерность моль/л.

2) мольная доля x_i — отношение числа молей i -го вещества к сумме чисел молей всех веществ в системе $x_i = n_i / \sum n_r$, безразмерная величина.

В гетерогенных реакциях реагенты находятся в разных агрегатных состояниях. Примером такой реакции может служить восстановление оксида железа (II) газообразным водородом при повышенной температуре:



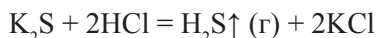
Химические реакции осуществляются при взаимодействии веществ между собой при внешнем воздействии на них температуры, давления, электрических или магнитных полей и т. п. В закрытых системах, обменивающихся с окружающей средой только энергией, но не веществом, химическая реакция завершается состоянием равновесия. Задача нахождения направления и конечного (равновесного) состояния реакции (состав, температура, давление и др.) является одной из задач химической термодинамики.

Химические реакции описываются при помощи химических уравнений, которые в полном соответствии с законами сохранения массы и заряда устанавливают стехиометрические соотношения между реагентами. Все химические реакции можно разбить на следующие группы:

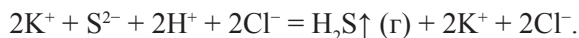
- 1) реакции, идущие без изменения степени окисления элементов;
- 2) реакции, идущие с изменением степени окисления элементов.

1.3.1. Реакции без изменения степени окисления элементов

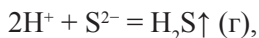
Реакции данной группы, протекающие в водных растворах, можно рассматривать как реакции между ионами, которые образуются вследствие диссоциации реагентов в воде. При этом такие реакции идут практически до конца, если одним из продуктов является газ, малорастворимое соединение или плохо диссоциирующее вещество. Примером таких реакций могут служить следующие:

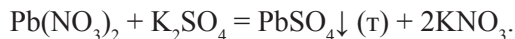


или в ионном виде:

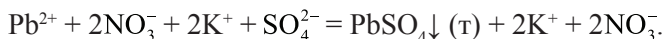


В сокращенном ионном виде:

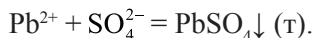




В ионном виде:



И в сокращенном ионном виде:

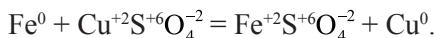


1.3.2. Реакции с изменением степени окисления элементов

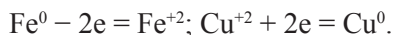
Многие химические реакции осуществляются путем переноса электронов от одного реагента к другому. Такие реакции называются *окислительно-восстановительными*. Окисление представляет собой потерю электронов атомом, ионом или молекулой, а восстановление — приобретение электронов. Полное число электронов, отдаваемых одним веществом при окислении, всегда должно быть равным полному числу электронов, приобретаемых другим веществом в процессе восстановления. Эта закономерность определяет взаимосвязь между реагентами в окислительно-восстановительных реакциях и позволяет найти способ составления их уравнений.

Чтобы составить уравнение такой реакции, необходимо знать, от каких участвующих в реакции атомов, молекул или ионов к каким переходят электроны и в каком количестве.

Например:



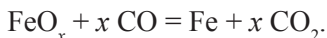
Здесь меняют степени окисления железо и медь:



Решение задач

Пример 1. Образец оксида железа массой 0,4764 г был восстановлен в струе оксида углерода (II). Масса образовавшегося железа равна 0,3450 г. Найдите эмпирическую формулу оксида.

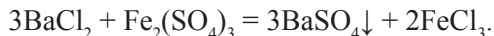
Решение. Запишем реакцию восстановления оксида железа:



Молярная масса железа $M_{\text{Fe}} = 55,85$ г/моль, кислорода $M_{\text{O}} = 16$ г/моль. Находим количество вещества железа $n_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}} = 0,3450 / 55,85 = 0,006177$ моль. По уравнению реакции это количество совпадает с числом молей оксида железа, т. е. $n_{\text{FeO}_x} = 0,006177$ моль. Найдем молярную массу оксида $M_{\text{FeO}_x} = m_{\text{FeO}_x} / n_{\text{FeO}_x} = 0,4764 / 0,006177 = 77,122$ г/моль. С другой стороны, молярная масса оксида равна $M_{\text{FeO}_x} = M_{\text{Fe}} + x \cdot M_{\text{O}} = 55,85 + x \cdot 16$, откуда находим $x = 1,333$. Согласно закону кратных отношений в формуле должны быть указаны целочисленные количества атомов каждого элемента, Fe_nO_m , т. е. $m / n = 1,333$, и простейшее соотношение $n : m = 3 : 4$. Таким образом, эмпирическая формула образца оксида железа — Fe_3O_4 .

Пример 2. Какая масса BaCl_2 израсходуется при взаимодействии с 10 г сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, растворенного в воде?

Решение. Запишем химическую реакцию:



Один из продуктов (BaSO_4) является труднорастворимой солью, следовательно, реакция протекает практически до конца, т. е. исходные реагенты расходуются полностью.

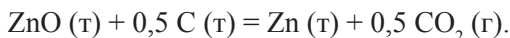
Найдем число молей сульфата железа:

$$n_{(\text{Fe}_2\text{SO}_4)_3} = m / M = 10 / 399,88 = 0,025 \text{ моль.}$$

Согласно реакции BaCl_2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ реагируют в соотношении 3 : 1, поэтому число молей BaCl_2 , пошедшее на взаимодействие, в 3 раза больше, чем количество вещества сульфата железа, т. е. $n_{\text{BaCl}_2} = 3 \cdot 0,025 = 0,075$ моль. Тогда искомая масса хлорида бария составит $m_{\text{BaCl}_2} = n_{\text{BaCl}_2} \cdot M_{\text{BaCl}_2} = 0,075 \cdot 208,24 = 15,618$ г.

Пример 3. Какое количество цинка можно получить из 10 т оксида путем восстановления 10 т угля?

Решение. Запишем реакцию:



Найдем количества реагентов:

$$n_{\text{ZnO}} = m_{\text{ZnO}} / M_{\text{ZnO}} = 10 \cdot 10^6 / (65,4 + 16,0) = 1,23 \cdot 10^5 \text{ моль},$$

$$n_{\text{C}} = m_{\text{C}} / M_{\text{C}} = 10 \cdot 10^6 / 12 = 8,33 \cdot 10^5 \text{ моль}.$$

Видно, что оксид взят в меньшем количестве, поэтому именно он и ограничивает количество образующегося металлического цинка. Из уравнения реакции следует, что из 1 моля ZnO получается 1 моль Zn. Следовательно, $m_{\text{Zn}} = 1,23 \cdot 10^5 \cdot 65,4 = 8,044 \cdot 10^5 \text{ г} = 8,044 \text{ т}$.

Задачи для самоконтроля

1. Рассчитайте молярные массы соединений: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ответы: 106,87; 601,96; 246,48; 305,13.

2. Какое количество вещества (молей) содержится в 0,25 г гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, в 5,3 г безводного гидрокарбоната натрия NaHCO_3 .

Ответы: $2,497 \cdot 10^{-3}$; 0,05.

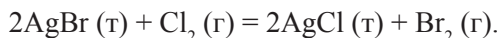
3. Определите объем водорода (при 1 атм и 298 К), который выделится при взаимодействии 10,8 г алюминия с избытком соляной кислоты.

Ответ: 14,66 л.

4. Какое максимальное количество 2-,4-,6-трихлорфенола $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$ может быть получено из 10 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$? Химик, который проводил эксперимент, получил 1,54 г продукта. Какого выхода (вес. %) он достиг?

Ответ: 21,3059 г, 6,3 %.

5. Смесь двух солей NaCl и NaBr растворяют в воде и добавляют раствор AgNO_3 , при этом образуется осадок, содержащий AgBr и AgCl . После отфильтровывания и высушивания вес осадка составил 9,0135 г. Осадок нагревают и пропускают над ним газообразный хлор. При этом происходит следующая реакция:



Конечный вес твердого продукта 8,0505 г. Определите массу NaCl в первоначальной смеси.

Ответ: 2,015 г.

2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Первый закон термодинамики и его применение к простейшим процессам

Термодинамика — это наука, изучающая системы и процессы в них с точки зрения изменений энергии, превращений теплоты и работы. Основным объектом исследования термодинамики является термодинамическая система.

Термодинамическая система — это совокупность материальных тел, заключенных внутри заданных границ, реальных или воображаемых.

Все, что не входит в систему, образует окружающую (внешнюю) среду. Система может взаимодействовать с окружающей средой за счет обмена с ней энергией и веществом. На основании этого выделяют несколько типов систем (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1

Классификация термодинамических систем

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
Открытая	Есть	Есть
Закрытая	Есть	Нет
Изолированная	Нет	Нет

Совокупность физических и химических свойств, характеризующих данную систему, таких как объем, давление, температура, химический состав и т. д., называется *состоянием системы*. Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Каждое состояние системы характеризуется набором *термодинамических параметров*, которые можно разделить на две группы:

1. *Экстенсивные параметры* m , V , U , S^* зависят от количества вещества в системе. Они суммируются по всем элементам системы.

2. *Интенсивные параметры* T , p , ρ , η^{**} не зависят от размеров выбранной системы, имеют конечные значения в каждой точке системы.

* m — масса, V — объем, U — внутренняя энергия, S — энтропия.

** T — температура, p — давление, ρ — плотность, η — вязкость.

Параметры системы являются взаимозависимыми, и с изменением одного из них происходит изменение других. Количественно эта взаимосвязь может быть выражена в виде функциональной зависимости термодинамических параметров и называется *уравнением состояния*. Например, если система состоит из 1 моля вещества и в качестве параметров состояния выбраны давление p , объем V и температура T , то уравнение состояния в общем виде можно записать: $f(p, V, T) = 0$. Простейшим уравнением состояния является уравнение Менделеева — Клапейрона или уравнение состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT, \quad (2.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж / К · моль, или 0,082 л · атм / К · моль, или 1,986 кал / К · моль.

Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*. Если начальное и конечное состояния системы совпадают, то в системе реализуется *циклический процесс*.

Свойства системы, значения которых в результате совершения термодинамического цикла остались теми же самыми, называют *свойствами состояния* (пример: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гельмгольца F и Гиббса G). Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

1) бесконечно малое изменение функции состояния f математически выражается полным дифференциалом df : (dT , dV , dp , dU , dH , dS , dF , dG);

2) изменение функции f при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями, следовательно:

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1;$$

3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется, следовательно:

$$\oint df = 0.$$

Свойства системы, которые зависят от пути перехода из одного состояния в другое, называют *свойствами перехода* (пример: теплота Q , работа A). Бесконечно малое изменение этих свойств не является полным дифференциалом и математически обозначается δQ , δA .

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое различают следующие процессы:

- 1) изотермический, протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- 2) изохорический, протекающий при постоянном объеме ($V = \text{const}$);
- 3) изобарический, протекающий при постоянном давлении ($P = \text{const}$);
- 4) адиабатический, протекающий при отсутствии теплообмена с окружающей средой ($\delta Q = 0$).

Обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить двумя путями:

1) передача теплоты. *Теплота* — это форма передачи энергии, связанная с возникновением разности температур между системой и окружающей средой или между двумя системами. Такой способ передачи энергии осуществляется за счет хаотичного, беспорядочного движения молекул. Количество энергии, передаваемой таким образом, можно вычислить по формуле

$$Q = C_{\text{уд}} \cdot m \cdot \Delta T \text{ или } Q = C_{\text{м}} \cdot \nu \cdot \Delta T, \quad (2.2)$$

где ΔT — изменение температуры; m — масса системы; $C_{\text{уд}}$ — удельная теплоемкость; ν — число молей; $C_{\text{м}}$ — мольная теплоемкость.

Удельная теплоемкость ($C_{уд}$) — это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Единицы измерения: $[C_{уд}] = \text{Дж} / \text{г} \cdot \text{К}$.

Молярная теплоемкость (C_m) — это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 К. Единицы измерения: $[C_m] = \text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$.

В термодинамике принято считать теплоту положительной, если она получена системой из окружающей среды.

2) выполнение работы. *Работа* — это форма передачи энергии, связанная с упорядоченным движением по преодолению внешних сил. Чаще всего в химической термодинамике рассматривают работу расширения: $A = p \cdot \Delta V$.

В термодинамике принято считать работу положительной, если она совершается системой по преодолению внешних сил, и отрицательной, если она производится внешними силами над системой.

Теплоту и работу выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж).

Кроме T , p , V , к параметрам состояния относится *внутренняя энергия системы* — это общий запас энергии системы, который включает в себя все виды движения и взаимодействия частиц, составляющих систему. Абсолютное значение внутренней энергии системы не поддается экспериментальному определению, поэтому в термодинамике рассматривают только ее изменение:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.3)$$

где U_2 — внутренняя энергия системы в конечном состоянии; U_1 — внутренняя энергия системы в начальном состоянии. ΔU имеет отрицательное значение в том случае, когда система теряет энергию.

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливает первый закон термодинамики.

Формулировки первого закона термодинамики:

1) если система совершает циклический процесс, то изменение ее внутренней энергии равно нулю: $\oint dU = 0$;

- 2) внутренняя энергия изолированной системы постоянна:
 $U = \text{const}$;
- 3) вечный двигатель первого рода невозможен. Вечный двигатель первого рода — это машина, совершающая работу только за счет собственной внутренней энергии;
- 4) количество теплоты, подведенное к системе из окружающей среды, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы: $\delta Q = dU + \delta A$ или $Q = U + A$ (для конечных величин).

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров T, p, V системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Выражения для работы и теплоты
в четырех основных процессах с идеальными газами**

Процесс	Работа	Теплота	Уравнения состояния
Изотермический $T = \text{const}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$pV = \text{const}$
Изохорический $V = \text{const}$	0	$\nu C_V \cdot (T_2 - T_1)^*$	$\frac{p}{T} = \text{const}$
Изобарический $p = \text{const}$	$p \cdot (V_2 - V_1)$	$\nu C_p \cdot (T_2 - T_1)^*$	$\frac{V}{T} = \text{const}$
Адиабатический $\delta Q = 0$	$-\nu C_V \cdot (T_2 - T_1)$	0	$pV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}$ $\gamma = \frac{C_p^*}{C_V}$

* C_p — теплоемкость при постоянном давлении; C_V — теплоемкость при постоянном объеме; γ — адиабатический коэффициент.

Решение задач

Пример 1. Рассчитайте теплоту и работу изотермического (27 °С) расширения 1,5 молей углекислого газа (считая его идеальным) от 2,24 до 22,4 л.

Решение. Запишем первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Согласно *закону Джоуля* внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от давления и объема. Так как $T = \text{const}$, то $dU = 0$. Тогда $\delta Q = \delta A$.

По условию задачи газ совершает работу расширения: $\delta A = p \cdot dV$. Следовательно,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Выразим давление из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{\nu RT}{V}.$$

Тогда

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$
$$\Rightarrow Q = A = 1,5 \cdot 8,314 \cdot (27 + 273) \ln \frac{22,4}{2,24} = 8\,614,66 \text{ Дж.}$$

Пример 2. $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ криптона, находящегося при 273 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, нагревают до 873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание. Газ считать идеальным.

Решение. Запишем первый закон термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Так как газ нагревают в изохорических условиях ($V = \text{const}$), то $dV = 0$ и $\delta A = p \cdot dV = 0$. Тогда $\delta Q = dU$. Изменение внутренней

энергии с температурой для 1 моля вещества является мольной теплоемкостью при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Следовательно, $dU = \nu C_V dT$. Тогда

$$Q = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_V T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu C_V \cdot (T_2 - T_1).$$

Количество вещества криптона рассчитываем из уравнения состояния идеального газа:

$$p_1 V = \nu R T_1 \Rightarrow \nu = \frac{p_1 V}{R T_1} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 273} = 0,223 \text{ моль.}$$

Для одноатомных идеальных газов

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R.$$

Тогда

$$Q = 0,223 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (873 - 273) = 1\,668,62 \text{ Дж.}$$

Конечное давление при постоянном объеме и известной температуре можно найти по закону Шарля:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

Следовательно,

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 873}{273} = 3,24 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 3. 100 г хлора при 30 °С занимают объем 7 л. Найдите работу, теплоту и конечный объем хлора при изобарическом охлаждении на 5 °С.

Решение. Работа расширения определяется по уравнению: $\delta A = p \cdot dV$. Так как газ охлаждают в изобарических условиях

($p = \text{const}$), то после интегрирования выражения для работы получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p \cdot V \Big|_{V_1}^{V_2} = p \cdot (V_2 - V_1).$$

Конечный объем при постоянном давлении и известной температуре можно найти по закону Гей-Люссака:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Следовательно,

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{7 \cdot (25 + 273)}{(30 + 273)} = 6,88 \text{ л.}$$

Число молей хлора равно:

$$\nu = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{100}{35,5 \cdot 2} = 1,408 \text{ моль,}$$

где m — масса хлора и M — молярная масса хлора.

Давление в системе рассчитываем по уравнению состояния идеального газа:

$$pV_1 = \nu RT_1 \Rightarrow p = \frac{\nu RT_1}{V_1} = \frac{1,408 \cdot 0,082 \cdot (30 + 273)}{7} = 4,997 \text{ атм.}$$

Тогда

$$A = p \cdot (V_1 - V_2) = 4,997 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (6,88 - 7) \cdot 10^{-3} = 60,7 \text{ Дж.}$$

Запишем первый закон термодинамики:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

При условии $p = \text{const}$ давление можно внести под знак дифференциала:

$$\delta Q = dU + d(pV).$$

Заменим сумму дифференциалов через дифференциал суммы:

$$\delta Q = d(U + pV).$$

Введем $H \equiv U + pV$, следовательно, $\delta Q = dH$, т. е. при изобарическом процессе тепло, подведенное к системе, расходуется на приращение некоторой функции H , которая называется энтальпией. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния и не зависит от пути процесса. Ее также называют теплосодержанием системы.

Изменение энтальпии с температурой для 1 моля вещества является мольной теплоемкостью при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Следовательно, $dH = \nu C_p dT$. После интегрирования получим:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_p dT = \nu C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_p T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Для двухатомного идеального газа

$$C_p = \frac{7}{2} \cdot R.$$

Тогда

$$Q = \Delta H = \nu C_p \cdot (T_2 - T_1) = 1,408 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot (298 - 303) = -204,86 \text{ Дж}.$$

Пример 4. Один моль одноатомного идеального газа, находящегося при 25 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, адиабатически расширяется до объема 0,05 м³. Каковы будут конечные давление и температура?

Решение. По уравнению состояния идеального газа определим исходный объем:

$$p_1 V_1 = \nu R T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{\nu R T_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot (25 + 273)}{1,013 \cdot 10^5} = 0,024 \text{ м}^3.$$

Конечные давление и температуру можно найти по уравнению адиабаты:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \text{ и } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Адиабатический коэффициент равен

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

Для одноатомного идеального газа

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot R \text{ и } C_v = \frac{3}{2} \cdot R.$$

Следовательно,

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,667.$$

После подстановки

$$p_2 = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{0,024}{0,05} \right)^{1,667} = 2,98 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

и

$$T_2 = (25 + 273) \cdot \left(\frac{0,024}{0,05} \right)^{1,667-1} = 182,64 \text{ К}.$$

Пример 5. Определите работу адиабатического обратимого расширения 1 моля кислорода от объема 0,05 до 0,50 м³. Начальная температура газа 298 К.

Решение. Запишем первый закон термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$. Так как газ расширяется в адиабатических условиях ($\delta Q = 0$), то $\delta A = -dU$. Следовательно, работу адиабатического процесса можно определить по формуле

$$A = - \int_{U_{T_1}}^{U_{T_2}} dU = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = - C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = - C_v \cdot T \Big|_{T_1}^{T_2} = - C_v \cdot (T_2 - T_1).$$

Для нахождения конечной температуры воспользуемся уравнением адиабаты:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Для двухатомного идеального газа

$$C_p = \frac{7}{2} \cdot R \text{ и } C_v = \frac{5}{2} \cdot R.$$

Следовательно, адиабатический коэффициент равен

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

После подстановки

$$T_2 = 298 \cdot \left(\frac{0,05}{0,5} \right)^{1,4-1} = 118,6 \text{ К.}$$

Тогда

$$A = -C_v \cdot (T_2 - T_1) = -\frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (118,6 - 298) = 3\,728,83 \text{ Дж.}$$

Пример 6. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

Решение. Согласно первому закону термодинамики $Q = \Delta U + A$, тогда $\Delta U = Q - A$. По условию задачи $Q = 126$ Дж. Работа, совершенная газом при изобарическом расширении, может быть вычислена по уравнению $A = p \cdot (V_2 - V_1)$. Отсюда

$$\Delta U = Q - p \cdot (V_2 - V_1),$$

$$\Delta U = 126 - 101,3 \cdot 10^3 \cdot (16 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}) = -481,8 \text{ Дж.}$$

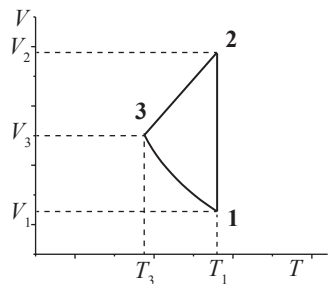
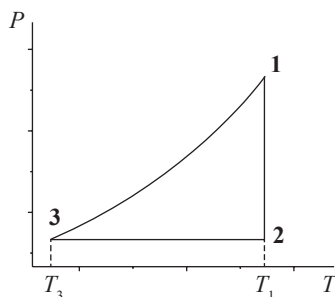
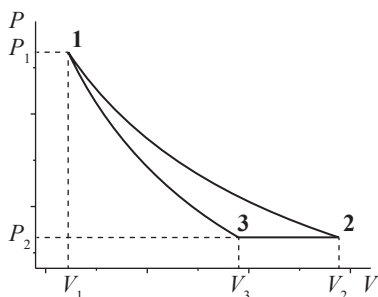
Пример 7. Определить изменение внутренней энергии при испарении 50 г этанола при температуре кипения, если удельная теплота испарения его равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения — 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь. Давление в системе $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Согласно первому закону термодинамики $\Delta U = Q - A$. Тогда $Q = Q_{\text{уд}} \cdot m = 857,7 \cdot 50 = 42\,885$ Дж.

Работа расширения определяется как $A = p \cdot (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$, где $V_{\text{п}}$ — объем газообразного этанола; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкого этанола. Поскольку $V_{\text{ж}} \ll V_{\text{п}} \Rightarrow A \approx p \cdot V_{\text{п}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 607 \cdot 50 \cdot 10^{-6} = 3074,45$ Дж. Тогда $\Delta U = Q - A = 42885 - 3074,45 = 39\,810,5$ Дж.

Пример 8. Изобразите графически в координатах P – V , P – T , V – T термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изотермическое расширение; $2 \Rightarrow 3$ — изобарическое сжатие; $3 \Rightarrow 1$ — адиабатическое сжатие. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

Решение.



$$A_{\text{цикла}} = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-1};$$

Участок $1 \Rightarrow 2$:

$$T = \text{const} \Rightarrow A_{1-2} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

Участок $2 \Rightarrow 3$:

$$p = \text{const} \Rightarrow A_{2-3} = p_2 \cdot (V_3 - V_2);$$

Участок $3 \Rightarrow 1$:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow A_{3-1} = -\nu C_V \cdot (T_1 - T_3).$$

Работа цикла:

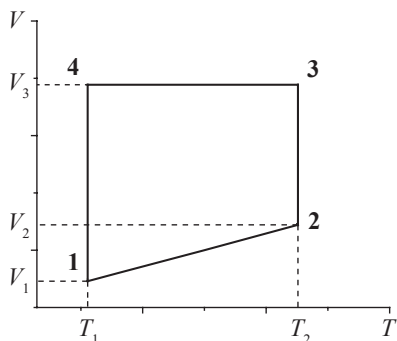
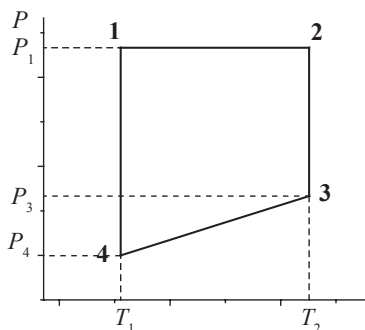
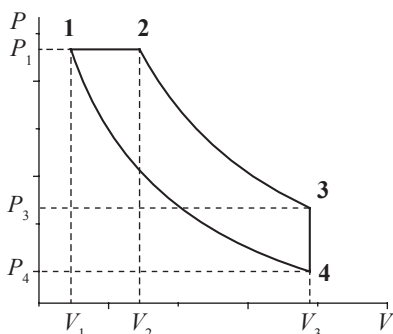
$$A_{\text{цикла}} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + p_2 \cdot (V_3 - V_2) - \nu C_V \cdot (T_1 - T_3).$$

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то при совершении циклического процесса в системе ее изменение

равно нулю ($\Delta U_{\text{цикла}} = 0$), тогда согласно первому закону термодинамики $Q_{\text{цикла}} = \Delta U_{\text{цикла}} + A_{\text{цикла}} \Rightarrow Q_{\text{цикла}} = A_{\text{цикла}}$.

Пример 9. Изобразите графически в координатах P – V , P – T , V – T термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изобарическое расширение; $2 \Rightarrow 3$ — изотермическое расширение; $3 \Rightarrow 4$ — изохорическое охлаждение; $4 \Rightarrow 1$ — изотермическое сжатие. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

Решение.



$$A_{\text{цикла}} = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-4} + A_{4-1};$$

Участок $1 \Rightarrow 2$:

$$p = \text{const} \Rightarrow A_{1-2} = p_1 \cdot (V_2 - V_1);$$

Участок $2 \Rightarrow 3$:

$$T = \text{const} \Rightarrow A_{2-3} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2};$$

Участок $3 \Rightarrow 4$:

$$V = \text{const} \Rightarrow A_{3-4} = 0;$$

Участок $4 \Rightarrow 1$:

$$T = \text{const} \Rightarrow A_{4-1} = \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3}.$$

Работа цикла:

$$A_{\text{цикла}} = p_1 \cdot (V_2 - V_1) + \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} + \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_3}.$$

Так как изменение внутренней энергии цикла равно нулю ($\Delta U_{\text{цикла}} = 0$), то $Q_{\text{цикла}} = A_{\text{цикла}}$.

Задачи для самоконтроля

Задача 1. Определите работу, совершаемую хлором при изотермическом (20 °С) расширении его от 0,015 до 0,1 м³, если начальное давление составляло $3,039 \cdot 10^5$ Па. Каково будет конечное давление?

Ответ: $A = 8\,641,99$ Дж; $p_2 = 4,5 \cdot 10^5$ Па.

Задача 2. 1 моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту и изменение внутренней энергии в этом процессе.

Ответ: $A = Q = 7422,14$ Дж; $\Delta U = 0$.

Задача 3. При 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от $1,5 \cdot 10^3$ м³ до $10 \cdot 10^3$ м³, при этом поглощается $966 \cdot 10^3$ Дж теплоты. Рассчитайте число молей газа, участвующего в процессе.

Ответ: $\nu = 205,52$ моль.

Задача 4. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы изохорически нагреть 25 г кислорода (считая его идеальным) от 0 до 50 °С?

Ответ: $Q = 811,91$ Дж.

Задача 5. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 10 г паров ртути на 10 °С при постоянном давлении? (Пары ртути одноатомны.)

Ответ: $Q = 10,36$ Дж.

Задача 6. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от 0,005 до 0,01 м³ под давлением $1,96 \cdot 10^5$ Па.

Ответ: $\Delta U = 1470$ Дж.

Задача 7. 5 молей азота при 100 °С занимают объем, равный 0,025 м³. При нагревании газа до 200 °С было затрачено 14 650 Дж

теплоты. Определите теплоемкость C_p и конечный объем, если давление газа при этом не изменилось.

Ответ: $C_p = 29,3 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$; $V_2 = 0,032 \text{ м}^3$.

Задача 8. При 298 К 10^{-2} кг кислорода сжимается адиабатически от $8 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определите конечную температуру, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии.

Ответ: $T = 359,64 \text{ К}$; $A = -400,37 \text{ Дж}$; $\Delta U = 400,37 \text{ Дж}$; $\Delta H = 560,52 \text{ Дж}$

Задача 9. Один моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от $298,15$ до $248,44 \text{ К}$. Чему равно значение C_v , если C_p равно $39,8 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$?

Ответ: $C_v = 31,6 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$.

Задача 10. Газ, расширяясь от 1 до 2 л при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, поглощает $2\,093,4 \text{ Дж}$ теплоты. Определите работу, совершенную газом, и изменение внутренней энергии.

Ответ: $A = 101,3 \text{ Дж}$; $\Delta U = 1992,1 \text{ Дж}$.

Задача 11. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ($T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$), если теплота испарения воды равна $2\,112,66 \text{ Дж / г}$. Считать пар идеальным газом и объемом жидкости пренебречь.

Ответ: $\Delta U = 191,73 \text{ кДж}$.

Задача 12. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изобарическое сжатие; $2 \Rightarrow 3$ — изохорическое нагревание; $3 \Rightarrow 1$ — адиабатическое расширение. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

Задача 13. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изохорическое нагревание; $2 \Rightarrow 3$ — адиабатическое расширение; $3 \Rightarrow 1$ — изотермическое сжатие. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

Задача 14. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — адиабатическое сжатие; $2 \Rightarrow 3$ — изобарическое расширение; $3 \Rightarrow 4$ — адиабатическое расширение; $4 \Rightarrow 1$ — изобарическое сжатие. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

Задача 15. Изобразите графически в координатах $P-V$, $P-T$, $V-T$ термодинамический цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изотермическое расширение; $2 \Rightarrow 3$ — изохорическое охлаждение; $3 \Rightarrow 4$ — изотермическое сжатие; $4 \Rightarrow 1$ — изохорическое нагревание. Рассчитайте аналитически работу, теплоту и изменение внутренней энергии цикла.

2.2. Термохимия. Закон Гесса

При любых химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии исходных веществ. Согласно первому началу термодинамики изменение внутренней энергии системы происходит за счет поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Работа обычно мала. Ее можно вычислить или ею можно пренебречь. Теплота же значительна по величине, и во многих случаях ее можно непосредственно измерить.

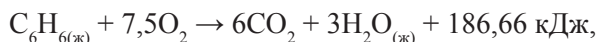
Таким образом, *термохимия* — это раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, которая выделяется или поглощается в результате реакции, протекающей при следующих условиях:

1. Объем или давление постоянны ($V = \text{const}$ или $P = \text{const}$);
2. Не совершается никакой работы, кроме работы расширения;
3. Температура исходных веществ и продуктов одинакова.

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а с поглощением теплоты — *эндотермическими*.

Существует два способа записи теплот реакций и соответственно две системы знаков: термодинамическая и термохимическая. В термодинамической системе теплота считается положительной, если она получена системой, и, наоборот, в термохимической теплота считается положительной, если она выделяется. Уравнения реакции в термохимической системе записываются следующим образом:



т. е. в ходе реакции выделяется 186,66 кДж теплоты — это экзотермическая реакция. В термодинамической системе знаков записывается уравнение реакции и рядом указывается изменение энтальпии (или внутренней энергии) продуктов реакции и исходных веществ:



Основой термохимии является закон Гесса, сформулированный в 1840 г.: тепловой эффект химической реакции при условии $V, T = \text{const}$ или $P, T = \text{const}$ не зависит от промежуточных химических реакций и определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Закон Гесса, установленный на основании анализа экспериментальных данных, может рассматриваться как следствие первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

$$\begin{array}{l|l} \text{При } V = \text{const} \Rightarrow dV = 0, & \text{При } P = \text{const} \\ \delta Q_V = dU, & \delta Q_P = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH, \\ Q_V = \Delta U. & Q_P = \Delta H, \end{array}$$

т. е. теплота, определяется изменением внутренней энергии (при $V = \text{const}$) или энтальпии (при $P = \text{const}$), приобретает свойства функции состояния и перестает зависеть от пути протекания процесса.

Рассмотрим закон Гесса на примере реакции сгорания графита до углекислого газа. Реакцию можно проводить двумя путями:

1: $C_{\text{гр}} + O_2 = CO_2, \Delta H = -393,52 \text{ кДж / моль};$

2: $C_{\text{гр}} + \frac{1}{2} O_2 = CO, \Delta H_1 = -110,52 \text{ кДж / моль},$

$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2, \Delta H_2 = -283 \text{ кДж / моль}.$

Очевидно, что

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,52 - 283 = -393,52 \text{ кДж / моль}.$$

Таким образом, независимо от того, сгорает ли графит сначала до CO, а затем до CO₂, или сразу до CO₂, тепловой эффект реакции будет одним и тем же.

Свяжем тепловые эффекты реакции, проведенной при V или $p = \text{const}$. Как показано выше, $Q_V = \Delta U$ и $Q_p = \Delta H$. Тогда

$$Q_p - Q_V = \Delta H - \Delta U = \Delta U + \Delta(pV) - \Delta U = \Delta(pV),$$

т. е. энергетические эффекты Q_p и Q_V отличаются на величину $\Delta(pV)$.

При взаимодействии веществ в конденсированных (твердом или жидком) состояниях изменения объема (ΔV) обычно невелики и величина $p\Delta V$ мала в сравнении с ΔH , следовательно, $\Delta H \approx \Delta U$, а $Q_p \approx Q_V$.

Для реакций между идеальными газами с учетом уравнения состояния Менделеева — Клапейрона ($\Delta(pV) = \Delta\nu RT$) получим

$$Q_p - Q_V = \Delta(pV) = \Delta\nu RT, \quad (2.4)$$

где $\Delta\nu = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}}$ — разность между числом молей образовавшихся продуктов и числом молей исходных газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции; R — универсальная газовая постоянная.

Например, для реакции $N_{2(\text{г})} + 3H_{2(\text{г})} \rightarrow 2NH_{3(\text{г})}$ $\Delta\nu = 2 - (1 + 3) = -2$ моль.

Если в реакции наряду с газами участвуют также твердые или жидкие вещества, при вычислении $\Delta\nu$ необходимо учитывать изменение числа молей только газообразных веществ. Так, для реакции $C_{(\text{тв})} + CO_{2(\text{г})} \rightarrow 2CO_{(\text{г})}$ $\Delta\nu = 2 - 1 = 1$ моль.

В случае реакций, протекающих без изменения числа молей газообразных веществ, например, $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ $\Delta v = 0$, справедливо $\Delta H = \Delta U$, а $Q_p = Q_v$.

Из закона Гесса вытекают два *следствия*:

1. Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования (ΔH_f^0) продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum_j (v_j \cdot \Delta H_f^0)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta H_f^0)_{\text{исх}}. \quad (2.5)$$

Стандартная энтальпия образования (ΔH_f^0) — это теплота, которая выделяется или поглощается при образовании 1 моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях.

В качестве стандартных параметров состояния системы приняты температура, равная 298 К, и давление 1 атм. Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в стабильной модификации, принята равной нулю.

2. Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^0$) исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{\text{сг}}^0)_{\text{исх}} - \sum_j (v_j \cdot \Delta H_{\text{сг}}^0)_{\text{прод}}. \quad (2.6)$$

Под *теплотой сгорания* ($\Delta H_{\text{сг}}^0$) понимают тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества кислородом, с образованием высших оксидов входящих в это соединение элементов.

Зависимость изменения энтальпии и внутренней энергии химической реакции от температуры выражается *уравнением Кирхгофа*:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v, \quad (2.7)$$

где ΔC_p и ΔC_v — изменение мольной теплоемкости в результате протекания реакции при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$ соответственно.

Из уравнения Кирхгофа следует, что если изменение теплоемкости при протекании процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры будет более положительным:

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p > 0, \text{ и, наоборот, при } \Delta C_p < 0 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p < 0.$$

Аналогично

$$\text{при } \Delta C_v > 0 \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v > 0 \text{ и, наоборот, при } \Delta C_v < 0 \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v < 0.$$

Если $\Delta C_p = 0$ (теплоемкость постоянна и не изменяется во время реакции), то тепловой эффект также не зависит от температуры

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0, \Delta H = \text{const}.$$

Для вычисления изменения энтальпии процесса ΔH_2 при температуре T_2 , если известно значение ΔH_1 при температуре T_1 , уравнение Кирхгофа необходимо проинтегрировать:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (2.8)$$

Изменение теплоемкости ΔC_p для реакции рассчитывается как разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta C_p = \sum_j (\nu_j C_{pj})_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i C_{pi})_{\text{исх}}.$$

Для большинства веществ зависимость теплоемкости от температуры задается в виде полиномов:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + \frac{c'}{T^2}.$$

Тогда температурную зависимость теплоемкости реакции ΔC_p можно определить как

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2},$$

где $\Delta a = \sum_j (\nu_j a_j)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i a_i)_{\text{исх}},$

$$\Delta b = \sum_j (\nu_j b_j)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i b_i)_{\text{исх}} \text{ и т. д.}$$

Тогда для вычисления теплового эффекта реакции получим

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT = \\ &= \Delta H_1 + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) + \\ &\quad + \frac{\Delta d}{4} (T_2^4 - T_1^4) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Для приближенного расчета можно полагать, что в данном температурном интервале теплоемкости всех реагентов не зависят от температуры, тогда $\Delta C_p = \text{const}$, а выражение для теплового эффекта реакции принимает вид:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Решение задач

Пример 1. При взаимодействии 27 г алюминия с кислородом выделяется 836,8 кДж тепла. Определите энтальпию образования оксида алюминия.

Решение. Составим уравнение реакции образования 1 моля оксида алюминия из простых веществ, взятых в устойчивых модификациях: $2\text{Al}_{(\text{тв})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$, т. е. для получения 1 моля Al_2O_3 необходимо 2 моля Al. Найдем число молей Al:

$$\nu_{\text{Al}} = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{27 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}.$$

Составим пропорцию:

при взаимодействии 1 моля Al с O_2 выделяется 836,8 кДж,

тогда при взаимодействии 2 молей Al с O_2 выделится Q кДж.

Отсюда $Q = 2 \cdot 836,8 = 1\,673,6$ кДж / моль. Следовательно, $\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\,673,6$ кДж / моль.

Пример 2. Вычислите тепловой эффект реакции

$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 4\text{NO}_{(\text{г})}$, используя величины стандартных энтальпий образования ΔH_f .

Решение. Находим в приложении значения стандартных энтальпий образования (ΔH_f) веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{NO}_{(\text{г})}$
ΔH_f , кДж / моль	-45,89	0	-241,8	90,29

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$\Delta H_{\text{р-ции}} = [6 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + 4 \cdot \Delta H_f(\text{NO}_{(\text{г})})] - [4 \cdot \Delta H_f(\text{NH}_{3(\text{г})}) + 5 \cdot \Delta H_f(\text{O}_{2(\text{г})})] = 6 \cdot (-241,8) + 4 \cdot 90,29 - 4 \cdot (-45,89) = -1\,450,8 + 361,16 + 183,56 = -906,08$ кДж, следовательно, реакция экзотермическая протекает с выделением тепла ($Q = 906,08$ кДж).

Пример 3. Горение сероводорода протекает по уравнению

$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$. Вычислите стандартную энтальпию образования для H_2S , если тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен $-1\,037$ кДж.

Решение. Находим в приложении значения стандартных энтальпий образования (ΔH_f) веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{O}_{2(\text{r})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\text{SO}_{2(\text{r})}$
ΔH_f , кДж / моль	0	-241,8	-296,84

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = [2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{SO}_{2(\text{r})})] - [2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) + 3 \cdot \Delta H_f(\text{O}_{2(\text{r})})],$$

Выражаем энтальпию образования H_2S :

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) = -\frac{1}{2} \cdot \Delta H_{\text{р-ции}} + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + \Delta H_f(\text{SO}_{2(\text{r})}).$$

$$\text{После подстановки } \Delta H_f(\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}) = -\frac{1}{2} \cdot (-1\,037) - 241,8 - 296,84 = -20,14 \text{ кДж / моль.}$$

Пример 4. Вычислите, сколько теплоты выделится при взаимодействии 100 г карбида кальция с водой при стандартных условиях по реакции $\text{CaC}_{2(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$.

Решение. Находим в приложении значения стандартных энтальпий образования (ΔH_f) веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{CaC}_{2(\text{тв})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв})}$	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$
ΔH_f , кДж/моль	-9,8	-285,8	-985,1	226,8

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = [\Delta H_f(\text{Ca}(\text{OH})_2) + \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2)] - [\Delta H_f(\text{CaC}_2) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] = -985,1 + 226,8 - (-9,8) - 2 \cdot (-285,8) = -126,9 \text{ кДж.}$$

При взаимодействии 1 моля карбида кальция с водой выделяется 126,9 кДж теплоты. Найдем число молей $\text{CaC}_{2(\text{тв})}$:

$$\nu = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{100 \text{ г}}{(40 + 12 \cdot 2) \text{ г/моль}} = 1,56 \text{ моль.}$$

Составим пропорцию:

при взаимодействии 1 моля CaC_2 с H_2O выделяется 126,9 кДж,
а при взаимодействии 1,56 моля CaC_2 с H_2O — Q кДж.

Отсюда $Q = 1,56 \cdot 126,9 = 197,96$ кДж.

Пример 5. Рассчитайте изменение внутренней энергии (ΔU) для химической реакции $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Находим в приложении значения стандартных энтальпий образования (ΔH_f) веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
ΔH_f , кДж / моль	-45,89	0	90,29	-241,83

По следствию из закона Гесса определяем энтальпию химической реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = [4 \cdot \Delta H_f(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] - [4 \cdot \Delta H_f(\text{NH}_3) + 5 \cdot \Delta H_f(\text{O}_2)] = -4 \cdot 90,29 + 6 \cdot (-241,83) - 4 \cdot (-45,89) = 361,16 - 1450,98 + 183,56 = -906,26 \text{ кДж.}$$

Как показано выше, $\Delta U_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - \Delta \nu RT$. Определим изменение числа молей газообразных участников реакции:

$$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} = (4 + 6) - (4 + 5) = 1.$$

$$\text{Тогда } \Delta U_{\text{р-ции}} = -906,26 \cdot 10^3 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -908,73 \text{ кДж.}$$

Пример 6. Будут ли отличаться (если да, то на сколько) тепловые эффекты при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ ($T = 298 \text{ K}$) для следующих реакций:

- $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- $2\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$;
- $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
- $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Тепловые эффекты реакции, проведенной при V или $p = \text{const}$, связаны по формуле: $Q_p - Q_V = \Delta \nu RT$. Рассчитаем изменение числа молей газообразных участников реакций:

- 1) $\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}} = (2 + 6) - (4 + 3) = 1$, следовательно,
 $Q_P - Q_V = 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 2\,477,57 \text{ Дж}$, т. е. $Q_P > Q_V$;
- 2) $\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}} = (2 + 2) - (2 + 3) = -1$, следовательно,
 $Q_P - Q_V = -1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -2\,477,57 \text{ Дж}$, т. е. $Q_P < Q_V$;
- 3) $\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}} = (1 + 2) - (1 + 2) = 0$, следовательно,
 $Q_P - Q_V = 0 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0 \text{ Дж}$, т. е. $Q_P = Q_V$;
- 4) $\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}} = 3 - 3 = 0$, следовательно, $Q_P - Q_V = 0 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0 \text{ Дж}$, т. е. $Q_P = Q_V$;

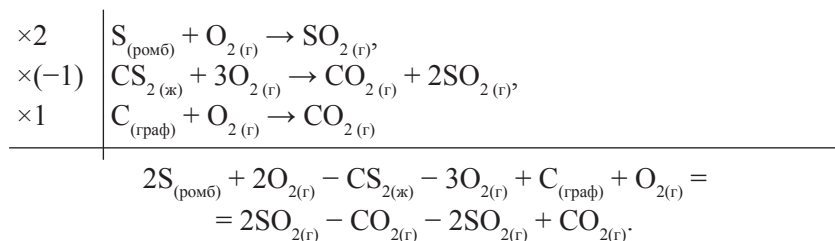
Пример 7. Рассчитайте энтальпию образования жидкого сероуглерода (CS_2) по следующим данным:

- 1) $\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_1 = -296,9 \text{ кДж}$;
- 2) $\text{CS}_{2(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_2 = -1\,109,0 \text{ кДж}$;
- 3) $\text{C}_{(\text{граф})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_3 = -393,5 \text{ кДж}$.

Решение. Составим уравнение реакции образования 1 моля жидкого сероуглерода из простых веществ:



Для определения теплового эффекта ΔH_4 реакции произведем следующие алгебраические действия с уравнениями 1)–3) так, чтобы получить искомое уравнение 4): суммируем уравнение 1), умноженное на 2, уравнение 2), умноженное на -1 и уравнение 3), умноженное на 1.



После приведения подобных членов получим искомое уравнение $\text{C}_{(\text{граф})} + 2\text{S}_{(\text{ромб})} = \text{CS}_{2(\text{ж})}$. Аналогичные алгебраические действия произведем и с тепловыми эффектами:

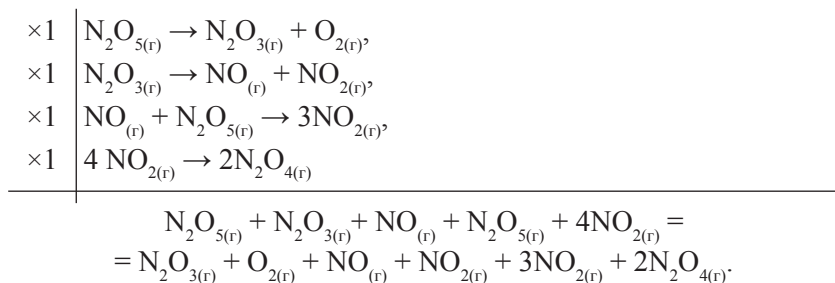
$\Delta H_4 = 2\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = 2 \cdot (-296,9) - (-1\,109,0) + (-393,5) = 121,7$ кДж, т. е. реакция эндотермическая, протекает с поглощением тепла ($Q = -121,7$ кДж).

Пример 8. Вычислить тепловой эффект (ΔH_5) реакции

$2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$, если она осуществляется через следующие промежуточные стадии:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1) $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{3(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$, | $\Delta H_1 = 71,2$ кДж; |
| 2) $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})}$, | $\Delta H_2 = 40,6$ кДж; |
| 3) $\text{NO}_{(\text{r})} + \text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow 3\text{NO}_{2(\text{r})}$, | $\Delta H_3 = -2,2$ кДж; |
| 4) $4\text{NO}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$, | $\Delta H_4 = -116,8$ кДж. |

Решение. Для определения теплового эффекта ΔH_5 реакции суммируем уравнения 1)–4), умноженные на коэффициент 1.

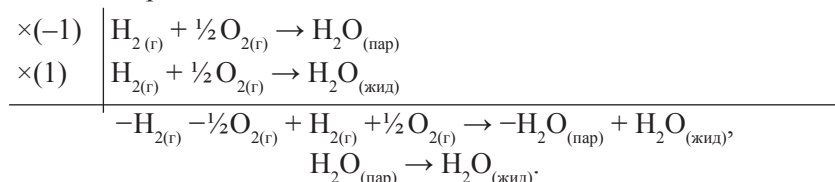


После приведения подобных членов в уравнении, получим искомое уравнение $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$. Аналогичные алгебраические действия произведем и с тепловыми эффектами, т. е. $\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 71,2 + 40,6 - 2,2 - 116,8 = -7,2$ кДж, следовательно, реакция экзотермическая, протекает с выделением тепла ($Q = 7,2$ кДж).

Пример 9. Определить тепловой эффект ΔH_3 превращения 1 моля водяного пара в жидкую воду, если образование водяного пара и воды протекает по уравнениям:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1) $\text{H}_{2(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, | $\Delta H_1 = -241,8$ кДж; |
| 2) $\text{H}_{2(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{жид})}$, | $\Delta H_1 = -285,8$ кДж. |

Решение. Для нахождения теплового эффекта превращения 1 моля водяного пара в воду необходимо из второго уравнения вычесть первое:



То же самое сделаем с тепловыми эффектами предложенных реакций: $\Delta H_3 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 = -(-241,8) + (-285,8) = -44$ кДж, следовательно, реакция экзотермическая, протекает с выделением тепла ($Q = 44$ кДж).

Пример 10. Вычислите тепловой эффект ΔH при 400 К реакции $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если стандартные энтальпии образования соединений и их средние теплоемкости в температурном интервале 298–800 К следующие:

Вещество	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
ΔH_f , кДж / моль	-20,6	0	-296,9	-241,83
C_p , Дж / К · моль	35,66	30,11	43,47	34,15

Решение. По уравнению Кирхгофа тепловой эффект реакции при 400 К равен:

$$\Delta H_{400\text{К}} = \Delta H_{298\text{К}} + \int_{298\text{К}}^{400\text{К}} \Delta C_p dT.$$

По следствию из закона Гесса вычислим тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{р-ции}} &= [2 \cdot \Delta H_f(\text{SO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] - [2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{S}) + \\
 &+ 3 \cdot \Delta H_f(\text{O}_2)] = 2 \cdot (-296,9) + 2 \cdot (-241,83) - 2 \cdot (-20,6) = \\
 &= -1\,036,26 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

Определим изменение теплоемкости в ходе реакции:

$$\Delta C_p = [2 \cdot C_p(\text{SO}_2) + 2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O})] - [2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{S}) + 3 \cdot C_p(\text{O}_2)] =$$

$$= 2 \cdot 43,47 + 2 \cdot 34,15 - 2 \cdot 35,66 - 2 \cdot 30,11 = 23,7 \text{ Дж / К}.$$

Так как ΔC_p не зависит от температуры, то:

$$\begin{aligned} \Delta H_{400\text{K}} &= \Delta H_{298\text{K}} + \Delta C_p \int_{298\text{K}}^{400\text{K}} dT = \Delta H_{298\text{K}} + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= -1\,036,26 \cdot 10^3 + 23,7 \cdot (400 - 298) = -1\,033,84 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 11. Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур от 0 до 80 °С 1,745 Дж / К · г. Мольная теплоемкость ацетилена в том же температурном интервале 43,93 Дж / К · моль. Тепловой эффект реакции $3\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$ при стандартных условиях составляет –630,8 кДж. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 75 °С.

Решение. По уравнению Кирхгофа тепловой эффект реакции при 348 К (75 °С) равен

$$\Delta H_{348\text{K}} = \Delta H_{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{348\text{K}} \Delta C_p dT.$$

Мольная теплоемкость бензола равна

$$C_m = C_{\text{уд}} \cdot M = 1,745 \cdot (12 \cdot 6 + 1 \cdot 6) = 136,11 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}.$$

Определим изменение теплоемкости в ходе реакции:

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot C_p(\text{C}_2\text{H}_2) = 136,11 - 3 \cdot 43,93 = 4,32 \text{ Дж / К}.$$

Так как ΔC_p не зависит от температуры, то

$$\begin{aligned} \Delta H_{348\text{K}} &= \Delta H_{298\text{K}} + \Delta C_p \int_{298\text{K}}^{348\text{K}} dT = \Delta H_{298\text{K}} + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= -630,8 \cdot 10^3 + 4,32 \cdot (348 - 298) = -630,58 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 12. Теплота конденсации этилового спирта при 15 °С равна –27,62 кДж / моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78 °С соответственно равны 2,418 и 1,597 Дж / К · г. Определите количество теплоты, необходимой для испарения 500 г спирта при 60 °С.

Решение. По уравнению Кирхгофа тепловой эффект реакции при 333 К (60 °С) равен

$$\Delta H_{333\text{К}} = \Delta H_{288\text{К}} + \int_{288\text{К}}^{333\text{К}} \Delta C_p dT.$$

Мольные теплоемкости жидкого и газообразного этилового спирта равны

$$C_m(C_2H_5OH_{(ж)}) = C_{уд} \cdot M = 2,418 \cdot (12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16) = \\ = 111,228 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль},$$

$$C_m(C_2H_5OH_{(г)}) = C_{уд} \cdot M = 1,597 \cdot (12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16) = \\ = 73,462 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}.$$

Определим изменение теплоемкости при испарении спирта:

$$\Delta C_p = C_p(C_2H_5OH_{(г)}) - C_p(C_2H_5OH_{(ж)}) = 73,462 - 111,228 = \\ = -37,766 \text{ Дж / К}.$$

Теплота испарения 1 моля C_2H_5OH равна

$$\Delta H_{исп} = -\Delta H_{конд} = 27,62 \text{ кДж}.$$

Тогда

$$\Delta H_{333\text{К}} = \Delta H_{288\text{К}} + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) = \\ = 27,62 \cdot 10^3 - 37,766 \cdot (333 - 288) = 25,92 \text{ кДж}.$$

Итак, для испарения 1 моля этилового спирта необходимо 25,92 кДж теплоты. Найдём число молей C_2H_5OH :

$$v = \frac{m(C_2H_5OH)}{M(C_2H_5OH)} = \frac{500 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 10,87 \text{ моль}.$$

Составим пропорцию:

для испарения 1 моля C_2H_5OH необходимо 25,92 кДж теплоты,
а для испарения 10,87 молей C_2H_5OH необходимо Q кДж.

Отсюда $Q = 10,87 \cdot 25,92 = 281,75 \text{ кДж}.$

Задачи для самоконтроля

Задача 1. Используя величины стандартных энтальпий образования ΔH_f , вычислите тепловые эффекты следующих реакций:

Вариант	Уравнение реакции	Ответ, кДж
1	$2\text{ZnS}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{ZnO}_{(\text{тв})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	-879,66
2	$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$	-114,14
3	$2\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	-247,3
4	$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$	-197,9
5	$2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	-688,32

Задача 2. Будут ли отличаться (если да, то на сколько) тепловые эффекты при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ ($T = 298 \text{ K}$) для следующих реакций:

Вариант	Уравнение реакции	Ответ, кДж
1	$2\text{C}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	$Q_p - Q_V = -4\,955,14$
2	$2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	$Q_p - Q_V = 2\,477,57$
3	$\text{S}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	$Q_p = Q_V$
4	$\text{CuO}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})}$	$Q_p - Q_V = 1\,238,79$
5	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$	$Q_p = Q_V$
6	$2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})}$	$Q_p - Q_V = -2\,477,57$

Задача 3. При взаимодействии 13 г цинка с кислородом выделяется 40,2 кДж тепла. Определите энтальпию образования оксида цинка.

Ответ: $\Delta H_f = -201 \text{ кДж / моль}$.

Задача 4. Рассчитать теплоту перехода серы ромбической в моноклинную, если теплота сгорания ромбической серы равна -297,5 кДж/моль, а теплота сгорания моноклинной серы — 300,1 кДж / моль.

Ответ: $\Delta H = 2,6 \text{ кДж / моль}$.

Задача 5. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа FeO водородом: $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, используя следующие данные:

- 1) $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H_1 = -13,2 \text{ кДж}$;
- 2) $\text{CO}_{(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H_2 = -283,0 \text{ кДж}$;
- 3) $\text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\Delta H_3 = -241,8 \text{ кДж}$.

Ответ: $\Delta H = 28 \text{ кДж}$.

Задача 6. Вычислите ΔH реакции:



используя следующие данные:

- 1) $\text{KClO}_{3(тв)} \rightarrow \text{KCl}_{(тв)} + 3/2 \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H_1 = -49,4 \text{ кДж}$;
- 2) $\text{KClO}_{4(тв)} \rightarrow \text{KCl}_{(тв)} + 2 \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H_2 = 33,0 \text{ кДж}$.

Ответ: $\Delta H = -296,6 \text{ кДж}$.

Задача 7. Вычислите тепловой эффект реакции

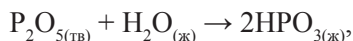


исходя из тепловых эффектов следующих реакций:

- 1) $4\text{MnO}_{2(тв)} \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_{3(тв)} + \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H_1 = 213,7 \text{ кДж}$;
- 2) $6\text{Mn}_2\text{O}_{3(тв)} \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_{4(тв)} + \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H_2 = 165,1 \text{ кДж}$.

Ответ: $\Delta H = 201,55 \text{ кДж}$.

Задача 8. Определить количество теплоты, выделившейся при взаимодействии 85 г фосфорного ангидрида с водой по реакции:



используя следующие данные:

- 1) $2\text{P}_{(тв)} + 5/2 \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_{5(тв)}$, $\Delta H_1 = -1\,549,0 \text{ кДж}$;
- 2) $2\text{P}_{(тв)} + 3\text{O}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow 2\text{HPO}_{3(ж)}$, $\Delta H_2 = -1\,964,8 \text{ кДж}$;
- 3) $\text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\Delta H_1 = -241,8 \text{ кДж}$.

Ответ: $Q = 104,4 \text{ кДж}$.

Задача 9. Рассчитайте тепловой эффект реакции образования 1 моля газообразного аммиака на основании следующих данных:

- 1) $4\text{NH}_{3(г)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{N}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\Delta H_1 = -1\,266,0 \text{ кДж}$;
- 2) $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\Delta H_2 = -483,6 \text{ кДж}$.

Ответ: $\Delta H = -46,2 \text{ кДж/моль}$.

Задача 10. Вычислите тепловой эффект ΔH при 700 К реакции $2\text{CH}_{4(\text{г})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$, если стандартные энтальпии образования соединений и их средние теплоемкости в температурном интервале 298–1000 К следующие:

Вещество	$\text{CH}_{4(\text{г})}$	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
ΔH_f , кДж / моль	–74,85	226,75	0
C_p , Дж / К · моль	40,63	50,08	29,19

Ответ: $\Delta H = 399,12$ кДж.

Задача 11. Теплота сгорания графита при 290 К равна –394,5 кДж / моль, а теплота сгорания алмаза при той же температуре равна –395,4 кДж / моль. Удельные теплоемкости этих веществ соответственно равны 0,71 и 0,505 Дж / К · г. Рассчитать тепловой эффект перехода графита в алмаз при 0 °С.

Ответ: $\Delta H = 0,942$ кДж/моль.

2.3. Второй закон термодинамики и его применение к простейшим процессам

Все процессы, протекающие в системе, делятся:

— на *самопроизвольные* — процессы, идущие в системе без воздействия извне;

— *несамопроизвольные* — процессы, требующие для своего протекания затрат энергии извне;

— *необратимые* — процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние;

— *обратимые* — процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно можно вернуть в прежнее состояние.

Все происходящие в природе процессы протекают самопроизвольно только в одном направлении. Это необратимые процессы. В результате самопроизвольного процесса система переходит в такое состояние, когда ее свойства больше не изменяются, т. е.

в системе устанавливается равновесие. Из равновесного состояния система без вмешательства извне выйти не может. Таким образом, *равновесным* называется такое состояние системы, при котором термодинамические параметры во всех точках постоянны и не изменяются во времени, а энергия системы минимальна.

В обратимом процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратном порядке. Необратимость и обратимость процесса определяется условиями его проведения.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс самопроизвольным или нет. На вопрос о направлении самопроизвольного протекания процесса можно получить ответ, пользуясь вторым законом термодинамики.

Формулировки второго закона термодинамики:

1) **Клаузиус:** «Тепло самопроизвольно может переходить только от горячего тела к холодному, а не наоборот».

2) **Томсон:** «Тело не может совершать механическую работу (перемещаться) за счет охлаждения».

3) **Оствальд:** «Вечный двигатель второго рода невозможен, т. е. невозможно создать периодически действующую машину, которая производила бы работу за счет теплоты наименее нагретых тел системы».

Второй закон термодинамики вводит новую функцию состояния — энтропию (S). Исторически математическая формулировка второго закона термодинамики была получена в результате анализа работы тепловых машин, при рассмотрении процессов, в которых осуществляется превращение теплоты в работу (метод Карно — Клаузиуса). Позднее Каратеодори предложил другой способ доказательства существования энтропии для процессов, в которых совершается работа разного вида.

Аналитическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.10)$$

здесь знак «>» — относится к необратимым процессам, а знак «=» — к обратимым процессам.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой энергией ($\delta Q = 0$), и выражение для второго закона термодинамики преобразуется:

$$dS \geq 0, \quad (2.11)$$

т. е. полный дифференциал энтропии для системы, не находящейся в состоянии равновесия, больше нуля и равен нулю для системы, достигшей состояния равновесия. Отсюда следует, что любой самопроизвольный процесс в изолированной системе протекает в сторону увеличения энтропии, а равновесие характеризуется максимумом энтропии.

Объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для систем, в которых совершается только работа расширения, имеет вид:

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (2.12)$$

здесь знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства — к обратимым процессам.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение при протекании как обратимого, так и необратимого процесса одинаково. Поэтому для определения конечного изменения энтропии пользуются математическими формулами для обратимых процессов. Выражения для вычисления ΔS в четырех основных процессах с идеальным газом и в результате фазового перехода приведены в табл. 2.3.

В отличие от других термодинамических функций (внутренней энергии, энтальпии) для энтропии можно определить абсолютные значения. Это возможно при использовании постулата Планка, называемого также третьим началом термодинамики.

**Выражения для вычисления изменения энтропии
в частных процессах**

Процесс	Изменение энтропии
Изотермический $T = \text{const}$	$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{P_1}{P_2}$
Изохорический $V = \text{const}$	$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_V \ln \frac{P_2}{P_1}$
Изобарический $P = \text{const}$	$\Delta S = \nu C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$
Адиабатический $\delta Q = 0$	$\Delta S = 0, S = \text{const}$
Фазовый переход $P, T = \text{const}$	$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$

Формулировка постулата Планка (1911): энтропия правильно сформированного кристалла при 0 К равна нулю.

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К обычно очень мала. Таким образом, за начало отсчета можно принять $S_0 = 0$ при $T = 0$ К.

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии (298 К, 1 атм) надо знать зависимости теплоемкости C_P от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов.

Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_P(\text{г})}{T} dT.$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии S_{298}^0 в стандартном состоянии при

температуре 298 К. В этом случае абсолютная энтропия вещества в стандартном состоянии при температуре T равна

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.13)$$

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях — изменение энтропии при химической реакции равно разности энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum_j (\nu_j \cdot S_j^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \cdot S_i^0)_{\text{исх}},$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.14)$$

Важнейшие термодинамические функции — энтальпия, энтропия, энергии Гиббса и Гельмгольца — обладают статистической природой. Связь энтропии и термодинамической вероятности показал Л. Больцман:

$$S = k \ln W, \quad (2.15)$$

где k — *постоянная Больцмана*, равная $1,3804 \cdot 10^{-23}$ Дж / К; W — *термодинамическая вероятность*, набор всех возможных микросостояний, реализующих одно конкретное макросостояние.

Наблюдаемое состояние термодинамической системы называют макроскопическим состоянием, или *макросостоянием*. Оно задается набором термодинамических параметров, которые можно непосредственно измерить, таких как T , p , V . Одно макросостояние может быть реализовано различными наборами положений молекул в пространстве (x_i ; y_i ; z_i) при различных величинах энергии каждой конкретной молекулы, т. е. оно реализуется различными *микросостояниями*.

Макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно осуществляется. Таким образом, энтропия есть *мера неупорядоченности системы*. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы.

Решение задач

Пример 1. Насколько изменится энтропия в результате изотермического расширения 3 молей углекислого газа (CO_2) от 10 до 30 л, если начальное давление равно 1 атм? (Считать CO_2 идеальным газом.)

Решение. Запишем объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов:

$$TdS = dU + pdV.$$

По *закону Джоуля* внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры \Rightarrow при $T = \text{const}$ $dU = 0$ и $TdS = pdV$. Отсюда

$$dS = \frac{p}{T} dV.$$

Выразим отношение давления к температуре из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}.$$

Тогда

$$dS = \frac{\nu R}{V} dV.$$

Проинтегрируем полученное выражение:

$$\begin{aligned} \int_{S_1}^{S_2} dS &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R}{V} dV \Rightarrow \Delta S = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= \nu R (\ln V_2 - \ln V_1) = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

После подстановки

$$\Delta S = 3 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{30}{10} = 27,4 \text{ Дж/К.}$$

Пример 2. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг кислорода (считая его идеальным) от 273 до 373 К при постоянном объеме.

Решение. Запишем объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов:

$$TdS = dU + pdV.$$

Так как газ нагревают в изохорических условиях ($V = \text{const}$), то $dV = 0$ и $\delta A = p \cdot dV = 0 \Rightarrow TdS = dU = \nu C_V dT$.

Тогда

$$dS = \frac{\nu C_V}{T} dT.$$

После интегрирования получим:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V}{T} dT = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \nu C_V \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Число молей кислорода равно

$$\nu = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{16\,000}{16 \cdot 2} = 500 \text{ моль,}$$

где m — масса кислорода и M — молярная масса кислорода.

Для двухатомного идеального газа

$$C_V = \frac{5}{2} \cdot R.$$

Тогда

$$\Delta S = 500 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{373}{273} = 3\,243,56 \text{ Дж/К.}$$

Пример 3. Под давлением $19,6 \cdot 10^4$ Па нагревают $2 \cdot 10^{-3}$ м³ аргона до тех пор, пока его объем не увеличится до $12 \cdot 10^{-3}$ м³. Каково изменение энтропии, если начальная температура газа 373 К.

Решение. Запишем объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов:

$$TdS = dU + pdV.$$

Так как газ нагревают в изобарических условиях ($P = \text{const}$), то

$$TdS = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH = \nu C_p dT.$$

Тогда

$$dS = \frac{\nu C_p}{T} dT.$$

После интегрирования получим:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_p}{T} dT = \nu C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \nu C_p \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

По закону Гей-Люссака

$$\left(\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \right)$$

отношение температур можно заменить через отношение объемов:

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Количество вещества аргона рассчитываем из уравнения состояния идеального газа:

$$pV_1 = \nu RT_1 \Rightarrow \nu = \frac{pV_1}{RT_1} = \frac{19,6 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 373} = 0,126 \text{ моль}.$$

Для одноатомных идеальных газов

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot R.$$

Тогда

$$\Delta S = 0,126 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{12 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 4,69 \text{ Дж/К.}$$

Пример 4. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моля моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна: $C_p(S_{(тв)}) = 23,64 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$, $C_p(S_{(ж)}) = 35,73 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$. Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45,2 Дж / г.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание при $P = \text{const}$ кристаллической серы от 25 до 119 °С; 2) плавление кристаллической серы; 3) нагревание при $P = \text{const}$ жидкой серы от 119 до 200 °С. Тогда

$$1) \Delta S_1 = \nu C_{P(тв)} \ln \frac{T_{пл}}{T_1} = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{(119 + 273)}{(25 + 273)} = 4,54 \text{ Дж/К.}$$

$$2) \Delta S_2 = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = \frac{\Delta H_{уд} \cdot m}{T_{пл}} = \frac{45,2 \cdot (0,7 \cdot 32)}{(119 + 273)} = 2,58 \text{ Дж/К.}$$

$$3) \Delta S_3 = \nu C_{P(ж)} \ln \frac{T_2}{T_{пл}} = 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{(200 + 273)}{(119 + 273)} = 4,698 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,54 + 2,58 + 4,698 = 11,818 \text{ Дж/К.}$$

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии 1 000 г метанола в результате его замерзания при –105 °С. Теплота плавления твердого метанола при –98 °С равна 3 160 Дж / моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж / К · моль соответственно.

Решение. Необратимый процесс кристаллизации метанола при температуре –105 °С можно представить в виде последовательных обратимых процессов: 1) нагревание при $P = \text{const}$ метанола от –105 °С до температуры кристаллизации –98 °С; 2) кристаллизация метанола при –98 °С; 3) охлаждение при $P = \text{const}$ метанола от –98 °С до –105 °С.

Число молей метанола равно:

$$\nu = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{1000}{12 + 1 \cdot 4 + 16} = 31,25 \text{ молей.}$$

где m — масса метанола и M — молярная масса метанола.

Тогда

$$1) \Delta S_1 = \nu C_{P(\text{ж})} \ln \frac{T_{\text{кр}}}{T_1} = 31,25 \cdot 81,6 \cdot \ln \frac{(273-98)}{(273-105)} = 104,096 \text{ Дж/К.}$$

$$2) \Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} = \frac{-\Delta H_{\text{пл}} \cdot \nu}{T_{\text{пл}}} = \frac{-3160 \cdot 31,25}{(273-98)} = -564,29 \text{ Дж/К.}$$

$$3) \Delta S_3 = \nu C_{P(\text{тв})} \ln \frac{T_1}{T_{\text{кр}}} = 31,25 \cdot 55,6 \cdot \ln \frac{(273-105)}{(273-98)} = -70,93 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 104,096 - 564,29 - 70,93 = -531,124 \text{ Дж/К.}$$

Пример 6. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 2 молей водорода с 3 молями азота при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и постоянной температуре. (Считать газы идеальными.)

Решение. При смешении газы будут диффундировать друг в друга. Поэтому общее изменение энтропии при смешении газов будет равно сумме изменений энтропий каждого газа при его расширении до объема смеси. Так как процесс протекает при постоянной температуре, то для каждого газа

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_{\text{см}}}{V_1} \text{ и } \Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_{\text{см}}}{V_2},$$

где V_1 — объем водорода; V_2 — объем азота; $V_{\text{см}} = V_1 + V_2$ — объем смеси газов.

Тогда

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

С учетом молярных долей компонентов

$$x_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

получим

$$\Delta S = -v_1 R \ln x_1 - v_2 R \ln x_2 = -R \cdot (v_1 \cdot \ln x_1 + v_2 \cdot \ln x_2).$$

После подстановки

$$\Delta S = -8,314 \cdot \left(2 \cdot \ln \frac{2}{5} + 3 \cdot \ln \frac{3}{5} \right) = +27,935 \text{ Дж/К}.$$

Пример 7. Рассчитайте изменение энтропии 1 моля одноатомного идеального газа при сжатии его до половины объема и одновременном нагревании до утроенной начальной температуры.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из двух составляющих: 1) сжатие идеального газа при $T = \text{const}$; 2) нагревание газа при $V = \text{const}$. Тогда

$$1) \Delta S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ так как } V_2 = \frac{V_1}{2} \Rightarrow \Delta S_1 = \nu R \ln \frac{V_1}{2 \cdot V_1} = \nu R \ln \frac{1}{2};$$

$$2) \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ поскольку}$$

$$T_2 = 3T_1 \Rightarrow \Delta S_2 = \nu C_V \ln \frac{3 \cdot T_1}{T_1} = \nu C_V \ln 3.$$

Для одноатомного идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R.$$

Тогда

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{1}{2} + \nu C_V \ln 3 = 8,314 \cdot \ln 0,5 + 1,5 \cdot 8,314 \cdot \ln 3 = 7,94 \text{ Дж/К}.$$

Пример 8. Рассчитайте молярную энтропию оксида углерода при 200 °С и $50,67 \cdot 10^5$ Па, если молярная энтропия при стандартных условиях составляет 197,9 Дж / К · моль, а молярная теплоемкость равна $C_p = 28,41$ Дж / К · моль.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из двух составляющих: 1) нагревание оксида углерода при $P = \text{const}$ от 25°C до 200°C ; 2) сжатие газа при $T = \text{const}$ от давления $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $50,67 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Тогда

$$1) \Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 28,41 \cdot \ln \frac{(273+200)}{(273+25)} = 13,125 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль};$$

$$2) \Delta S_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,314 \cdot \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{50,67 \cdot 10^5} = \\ = -32,53 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Согласно постулату Планка абсолютное значение энтропии складывается из $S = S_{298}^0 + \Delta S_1 + \Delta S_2$. После подстановки

$$\Delta S = 197,9 + 13,125 - 32,53 = 178,495 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}.$$

Пример 9. Рассчитайте изменение энтропии для реакции



Решение. Находим в приложении значения стандартных энтропий (S_{298}^0) веществ, участвующих в реакции:

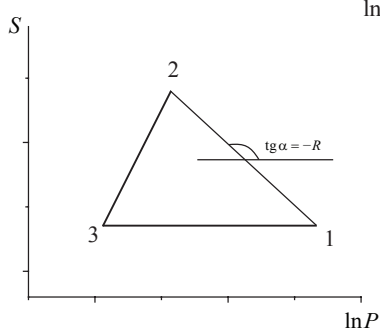
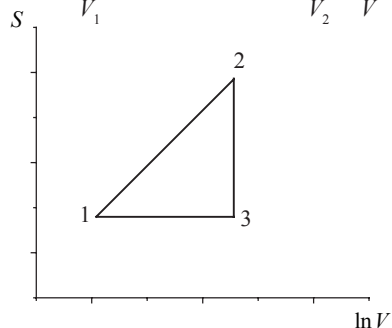
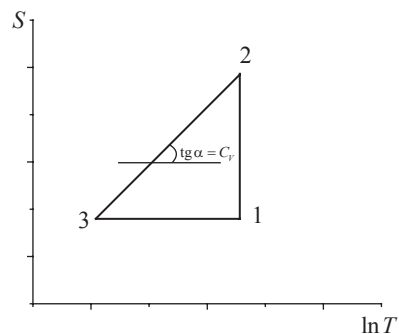
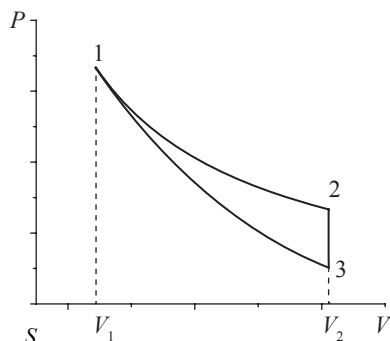
Вещество	$\text{Fe}_{(\text{тв})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
S_{298}^0 , Дж / К · моль	27,1	188,7	146,2	130,5

Рассчитываем ΔS по уравнению

$$\Delta S_{\text{р-ции}} = [S_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 4 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2)] - [3 \cdot S_{298}^0(\text{Fe}) + 4 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] = \\ = 146,2 + 4 \cdot 130,5 - 3 \cdot 27,1 - 4 \cdot 188,7 = -167,9 \text{ Дж / К}.$$

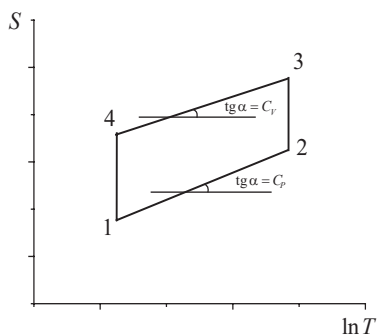
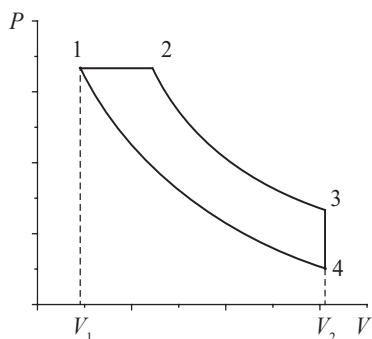
Пример 10. Изобразите графически в координатах P – V , S – $\ln T$, S – $\ln V$, S – $\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изотермическое расширение; $2 \Rightarrow 3$ — изохорическое охлаждение; $3 \Rightarrow 1$ — адиабатическое сжатие.

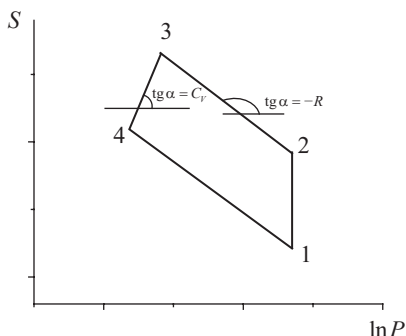
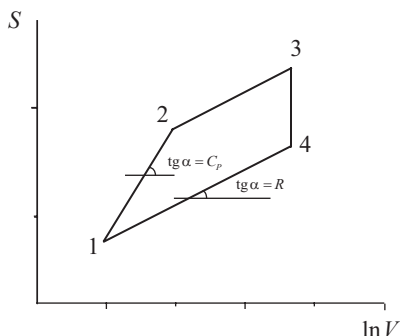
Решение.



Пример 11. Изобразите графически в координатах P – V , S – $\ln T$, S – $\ln V$, S – $\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изобарическое нагревание; $2 \Rightarrow 3$ — изотермическое расширение; $3 \Rightarrow 4$ — изохорическое охлаждение; $4 \Rightarrow 1$ — изотермическое сжатие.

Решение.





Задачи для самоконтроля

Задача 1. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное $38,28 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$, если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях $0,02 \text{ м}^3$, изотермически расширяется.

Ответ: $V_2 = 1,998 \text{ м}^3$.

Задача 2. 2 л водорода, находящегося при 325 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ нагревают до 773 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и изменение энтропии. Газ считать идеальным.

Ответ: $p = 2,41 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\Delta S = 1,35 \text{ Дж / К}$.

Задача 3. Двухатомный идеальный газ, находящийся при 300 К и давлении $101,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$, расширяется от 5 до 15 л при постоянном давлении. Вычислите изменение энтропии.

Ответ: $\Delta S = 6,39 \text{ Дж / К}$.

Задача 4. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании $0,4$ моля хлорида натрия от 20 до $850 \text{ }^\circ\text{С}$. Молярные теплоемкости хлорида натрия равны: $C_p(\text{NaCl}_{(\text{тв})}) = 45,94 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$, $C_p(\text{NaCl}_{(\text{ж})}) = 66,53 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль}$. Температура плавления NaCl $800 \text{ }^\circ\text{С}$, теплота плавления 31 кДж / моль .

Ответ: $\Delta S = 36,31 \text{ Дж / К}$.

Задача 5. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при $-5 \text{ }^\circ\text{С}$. Теплота плавления льда при

0 °С равна 6 008 Дж / моль. Теплоемкость льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж / К · моль соответственно.

Ответ: $\Delta S = -1180,93$ Дж / К.

Задача 6. Азот (0,001 м³) смешан с 0,002 м³ кислорода при 27 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Найти изменение энтропии при смешении газов.

Ответ: $\Delta S = 0,647$ Дж / К.

Задача 7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11,2 л азота от 0 °С до 50 °С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0,01 атм.

Ответ: $\Delta S = 21,59$ Дж / К.

Задача 8. Рассчитайте мольную энтропию азота при 600 К, если при 298 К и том же давлении энтропия азота равна 191,5 Дж / К · моль. Считать азот идеальным газом.

Ответ: $\Delta S = 211,86$ Дж / К · моль.

Задача 9. Рассчитайте изменение энтропии следующих реакций:

Вариант	Уравнение реакции	Ответ
1	$2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{SO}_{2(г)}$	-152,94 Дж/К
2	$3\text{Mn}_3\text{O}_{4(тв)} + 8\text{Al}_{(тв)} \rightarrow 9\text{Mn}_{(тв)} + 4\text{Al}_2\text{O}_{3(тв)}$	-199,3 Дж/К
3	$\text{C}_8\text{H}_{18(г)} + 12,5 \text{O}_{2(г)} \rightarrow 8\text{CO}_{2(г)} + 9\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	378,03 Дж/К
4	$2\text{Na}_2\text{O}_{2(тв)} + 2\text{CO}_{2(г)} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_{3(тв)} + \text{O}_{2(г)}$	-134,3 Дж/К
5	$2\text{Sb}_2\text{S}_{3(тв)} + 9\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_{3(тв)} + 6\text{SO}_{2(г)}$	-454,86 Дж/К

Задача 10. Изобразите графически в координатах $P-V$, $S-\ln T$, $S-\ln V$, $S-\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — адиабатическое расширение; $2 \Rightarrow 3$ — изобарическое охлаждение; $3 \Rightarrow 1$ — изохорическое нагревание.

Задача 11. Изобразите графически в координатах $P-V$, $S-\ln T$, $S-\ln V$, $S-\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изотермическое сжатие; $2 \Rightarrow 3$ — изобарическое нагревание; $3 \Rightarrow 1$ — изохорическое охлаждение.

Задача 12. Изобразите графически в координатах P – V , S – $\ln T$, S – $\ln V$, S – $\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изохорическое нагревание; $2 \Rightarrow 3$ — изобарическое расширение; $3 \Rightarrow 4$ — изотермическое расширение; $4 \Rightarrow 1$ — изобарическое сжатие.

Задача 13. Изобразите графически в координатах P – V , S – $\ln T$, S – $\ln V$, S – $\ln P$ цикл, включающий последовательно следующие процессы: $1 \Rightarrow 2$ — изохорическое нагревание; $2 \Rightarrow 3$ — адиабатическое расширение; $3 \Rightarrow 4$ — изохорическое охлаждение; $4 \Rightarrow 1$ — изотермическое сжатие.

2.4. Критерии направленности самопроизвольных процессов в открытых системах

Принцип возрастания энтропии при протекании самопроизвольных процессов применим только для изолированных систем. Однако на практике чаще всего мы имеем дело с открытыми системами, для которых этот принцип просто непригоден. Гиббс первым показал возможность использования в качестве критерия направленности процессов новых функций — энергию Гиббса и Гельмгольца. Введем их:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

<p>При $V = \text{const} \Rightarrow \delta Q = dU$,</p> $dS \geq \frac{dU}{T},$ $dU - TdS \leq 0.$		<p>При $P = \text{const} \Rightarrow \delta Q = dH$,</p> $dS \geq \frac{dH}{T},$ $dH - TdS \leq 0.$
<p>При $T = \text{const}$</p>		
$dU - d(TS) \leq 0,$ $d(U - TS) \leq 0,$ $F \equiv U - TS,$ $(dF)_{V,T} \leq 0 \text{ —}$ <p style="text-align: center;">энергия Гельмгольца</p>		$dH - d(TS) \leq 0,$ $d(H - TS) \leq 0,$ $G \equiv H - TS,$ $(dG)_{P,T} \leq 0 \text{ —}$ <p style="text-align: center;">энергия Гиббса</p>

В самопроизвольных процессах (при $V, T = \text{const}$ или $P, T = \text{const}$) функции Гельмгольца и Гиббса уменьшаются и достигают минимума в состоянии равновесия:

$(dF)_{V,T} < 0$ и $(dG)_{P,T} < 0$ — самопроизвольный процесс;

$(dF)_{V,T} = 0$ и $(dG)_{P,T} = 0$ — состояние равновесия;

$(dF)_{V,T} > 0$ и $(dG)_{P,T} > 0$ — несамопроизвольный процесс.

Эти критерии являются наиболее важными выводами из термодинамики, так как позволяют предсказать направление процессов и конечное (устойчивое) состояние системы.

Энергии Гельмгольца и Гиббса, как и функции, через которые они определяются (внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , температура T), являются функциями состояния и не зависят от пути протекания процесса.

Для обратимых процессов, в которых наряду с работой расширения совершаются и другие виды работ, объединенное выражение первого и второго начала термодинамики имеет вид:

$$TdS = dU + pdV + \delta A', \quad (2.16)$$

где $\delta A'$ — максимальная полезная работа за исключением работы расширения. Тогда

при $V, T = \text{const}$,	при $P, T = \text{const}$,
$TdS = dU + \delta A'$,	$TdS = dH + \delta A'$,
$d(U - TS) = -\delta A'$,	$d(H - TS) = -\delta A'$,
$d(F)_{V,T} = -\delta A'$.	$d(G)_{P,T} = -\delta A'$.

Итак, при соответствующих фиксированных параметрах уменьшение энергии Гельмгольца и Гиббса для обратимых процессов равно максимальной полезной работе, которую система совершает при переходе из одного состояния в другое.

Если в системе протекает химическая реакция, то по изменению энергии Гиббса можно определить, протекает ли процесс в данных условиях самопроизвольно. Расчет ΔG можно осуществить двумя путями:

1) используя значения изобарных потенциалов образования (ΔG_f^0) веществ, участвующих в реакции: изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме изобарных потенциалов образования (ΔG_f^0) продуктов реакции за вычетом суммы изобарных потенциалов образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \sum_j (\nu_j \cdot \Delta G_f^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \cdot \Delta G_f^0)_{\text{исх}}. \quad (2.17)$$

Изобарным потенциалом образования G_f^0 называют изменение энергии Гиббса для реакции образования 1 моля вещества в стандартном состоянии при данной температуре из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях при той же температуре.

Изобарный потенциал образования (ΔG_f^0) простого вещества принят равным нулю;

2) используя соотношение

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T \Delta S_{\text{р-ции}},$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum_j (\nu_j \cdot \Delta H_f^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \cdot \Delta H_f^0)_{\text{исх}} \text{ и}$$

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum_j (\nu_j \cdot S_j^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \cdot S_i^0)_{\text{исх}}.$$

Однако необходимо понимать, что неравенство $(dG)_{p,T} < 0$ определяет лишь принципиальную возможность протекания химической реакции. Для реального осуществления процесса необходимо выполнение не только термодинамических условий, но и учет кинетических факторов.

Покажем связь между ΔG и ΔF :

$$\Delta G - \Delta F = \Delta H - T \Delta S - \Delta U + T \Delta S = \Delta H - \Delta U = \Delta(pV),$$

т. е. энергии Гельмгольца и Гиббса отличаются на величину $\Delta(pV)$.

Для реакций в конденсированных системах $\Delta G \approx \Delta F$. Если же в реакции участвуют газы (идеальные), то

$$\Delta G - \Delta F = \Delta \nu RT, \quad (2.18)$$

где $\Delta \nu$ — изменение числа молей газообразных участников реакции, а при $\Delta \nu = 0 - \Delta G = \Delta F$.

Покажем зависимость функции Гельмгольца (Гиббса) от внешних параметров состояния V и T (P и T):

$F = U - TS,$ $dF = dU - SdT - TdS.$ <p>Из объединенного выражения I и II законов термодинамики:</p> $dU = TdS - pdV \Rightarrow$ <p>Тогда</p> $dF = TdS - pdV - SdT - TdS \quad \text{и}$ $dF = -pdV - SdT.$	$G = H - TS,$ $dG = dH - SdT - TdS.$ <p>Поскольку $H = U + pV$, то</p> $dH = dU + pdV + Vdp =$ $= TdS - pdV + pdV + Vdp \Rightarrow$ $dH = TdS + Vdp.$ <p>Тогда</p> $dG = TdS + Vdp - SdT - TdS \quad \text{и}$ $dG = -SdT + Vdp.$
---	---

Полученные уравнения показывают, что энергия Гельмгольца является функцией от V и T , а энергия Гиббса — от P и T .

Проанализируем полученные выражения:

$dF = -pdV - SdT$ <p>1) при $V, T = \text{const} \Rightarrow (dF)_{V,T} = 0$; 2) при $T = \text{const} \Rightarrow dF = -pdV$ и</p> $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p,$ <p>изменение энергии Гельмгольца при изменении объема характеризует давление системы;</p>	$dG = -SdT + Vdp$ <p>1) при $P, T = \text{const} \Rightarrow (dG)_{P,T} = 0$; 2) при $T = \text{const} \Rightarrow dG = Vdp$ и</p> $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$ <p>изменение энергии Гиббса при изменении давления характеризует объем системы;</p>
---	---

3) при $V = \text{const} \Rightarrow dF = -SdT$ и 3) при $P = \text{const} \Rightarrow dG = -SdT$ и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

изменение энергии Гельмгольца при изменении температуры характеризует энтропию системы.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S,$$

изменение энергии Гиббса при изменении температуры характеризует энтропию системы.

Температурную зависимость энергий Гельмгольца и Гиббса удобнее выражать не через энтропию, а через измеряемую в опыте теплоту при $P = \text{const}$ — энтальпию ΔH и при $V = \text{const}$ — внутреннюю энергию ΔU .

Используя частную производную $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, запишем соотношения $G = H - TS$ в виде

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}.$$

Величину $\frac{G}{T}$ называют функцией Планка. Чтобы получить зависимость этой функции от температуры, продифференцируем ее по T при $P = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{T^2}G = \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{G}{T} - \frac{H}{T}\right) - \frac{1}{T^2}G \Rightarrow \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Для изменения от G_1 до G_2 и от H_1 до H_2 уравнение преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (2.20)$$

Аналогичным образом можно получить выражение и для энергии Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2} \text{ и } \left(\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}. \quad (2.21)$$

Эти уравнения называются уравнениями Гиббса — Гельмгольца. По знаку теплового эффекта (ΔH) можно предсказать, будет ли повышение температуры способствовать образованию продуктов реакции или, наоборот, будет происходить увеличение содержания исходных веществ.

В открытых системах наряду с обменом энергией может происходить и обмен веществом (например, в результате химической реакции изменяется число молей компонентов). В этом случае энергии Гельмгольца и Гиббса будут функциями не только естественных переменных, но и числа молей каждого компонента системы:

$$F = f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i) \text{ и } G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Тогда полный дифференциал энергии Гельмгольца и Гиббса можно записать:

$$\begin{aligned} dF &= -pdV - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i \text{ и} \\ dG &= Vdp - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Производные энергий Гельмгольца и Гиббса по составу при соответствующих закрепленных параметрах называются химическим потенциалом (μ):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (2.23)$$

$$\text{Тогда } dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \text{ и } dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Химический потенциал (μ) i -го компонента характеризует работу по добавлению к конечной (по размерам) системе бесконечно малого количества i -го компонента при $P, T = \text{const}$ и постоянном содержании других компонентов, или к бесконечно большой системе — 1 моля i -го компонента при $P, T = \text{const}$ и постоянном содержании других компонентов.

Химический потенциал — это интенсивное свойство, которое не может быть измерено непосредственно. Так как химический потенциал индивидуального вещества равен мольной энергии Гиббса

$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{G},$$

то можно записать

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i, \quad (2.24)$$

где \bar{V}_i и \bar{S}_i — мольные объем и энтропия. Тогда при $T = \text{const}$ для компонента смеси идеальных газов

$$d\mu = \bar{V} dp \Rightarrow \int_{\mu_{P_1}}^{\mu_{P_2}} d\mu = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dp.$$

С учетом $\bar{V} = \frac{RT}{p}$ получим

$$\int_{\mu_{P_1}}^{\mu_{P_2}} d\mu = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{p} dp \quad \text{и} \quad \mu_{P_2} = \mu_{P_1} + RT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

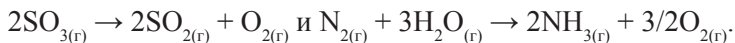
При $P_1 = P^0 = 1$ атм и $\mu_{P_1} = \mu^0$ выражение принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i,$$

где P_i — парциальное давление i -го компонента в смеси.

Решение задач

Пример 1. Используя термодинамические данные, вычислите изменение энергии Гиббса при стандартных условиях и укажите, в каком направлении будут самопроизвольно протекать следующие процессы:



Решение. Находим в приложении значения изобарных потенциалов образования (ΔG_f^0) веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{SO}_{3(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{N}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{NH}_{3(\text{г})}$
ΔG_f , кДж / моль	-371,17	0	-300,21	0	-228,61	-16,48

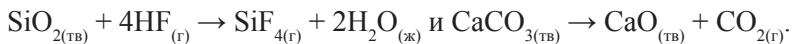
Рассчитываем ΔG по уравнению:

$$1) \Delta G_{\text{р-ции}} = [2 \cdot \Delta G_f(\text{SO}_{2(\text{г})}) + 1 \cdot \Delta G_f(\text{O}_{2(\text{г})})] - 2 \cdot \Delta G_f(\text{SO}_{3(\text{г})}) = 2 \cdot (-371,17) - 2 \cdot (-300,21) = -141,92 \text{ кДж} < 0, \Rightarrow, \text{ процесс протекает самопроизвольно, при стандартных условиях, в прямом направлении.}$$

$$2) \Delta G_{\text{р-ции}} = [2 \cdot \Delta G_f(\text{NH}_{3(\text{г})}) + 3/2 \cdot \Delta G_f(\text{O}_{2(\text{г})})] - [3 \cdot \Delta G_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + 1 \cdot \Delta G_f(\text{N}_{2(\text{г})})] = 2 \cdot (-16,48) - 3 \cdot (-228,61) = 652,87 \text{ кДж} > 0, \Rightarrow, \text{ процесс протекает самопроизвольно, при стандартных условиях, в обратном направлении.}$$

Пример 2. Пользуясь значениями ΔH^0 и ΔS^0 , вычислите ΔG^0 следующих реакций:

при 298 К



Решение. Находим в приложении значения ΔH_f^0 и ΔS^0 веществ, участвующих в реакции.

Для первой реакции:

Вещество	$\text{SiO}_{2(\text{тв})}$	$\text{HF}_{(\text{г})}$	$\text{SiF}_{4(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
ΔH_f , кДж / моль	-910,94	-273,30	-1614,94	-285,83
S_{298}^0 , Дж / К · моль	41,84	173,67	282,38	69,95

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{р-ции}} &= [2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f(\text{SiF}_4)] - [\Delta H_f(\text{SiO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f(\text{HF})] = \\ &= [2 \cdot (-285,83) + (-1\,614,94)] - [4 \cdot (-273,30) - 910,942] = \\ &= -182,46 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Рассчитываем $\Delta S_{\text{р-ции}}$ по уравнению:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{р-ции}} &= [2 \cdot S^0(\text{H}_2\text{O}) + S^0(\text{SiF}_4)] - [S^0(\text{SiO}_2) + 4 \cdot S^0(\text{HF})] = \\ &= [2 \cdot 69,95 + 282,38] - [4 \cdot 173,67 + 41,84] = -314,24 \text{ Дж / К}.\end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T\Delta S_{\text{р-ции}}$, то

$\Delta G_{\text{р-ции}} = -182,46 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-314,24) = -88,82 \text{ кДж} < 0$, \Rightarrow , процесс протекает самопроизвольно при стандартных условиях в прямом направлении.

Для второй реакции:

Вещество	$\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$	$\text{CaO}_{(\text{тв})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
ΔH_f , кДж / моль	-1206,83	-635,09	-393,51
S_{298}^0 , Дж / К · моль	91,71	38,07	213,66

Рассчитываем $\Delta H_{\text{р-ции}}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}$:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{р-ции}} &= [\Delta H_f(\text{CaO}) + \Delta H_f(\text{CO}_2)] - \Delta H_f(\text{CaCO}_3) = \\ &= (-635,09) + (-393,51) - (-1\,206,83) = 178,23 \text{ кДж},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{р-ции}} &= [S^0(\text{CaO}) + S^0(\text{CO}_2)] - S^0(\text{CaCO}_3) = \\ &= 38,07 + 213,66 - 91,71 = 160,02 \text{ Дж / К}.\end{aligned}$$

Тогда $\Delta G_{\text{р-ции}} = 178,23 \cdot 10^3 - 298 \cdot 160,02 = 130,54 \text{ кДж} > 0$, \Rightarrow , процесс протекает самопроизвольно при стандартных условиях в обратном направлении.

Пример 3. Вычислите изменение энергии Гиббса ΔG и Гельмгольца ΔF для изотермического сжатия 2,5 моля идеального газа от давления $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 500°C .

Решение. Запишем полный дифференциал функции Гиббса для однокомпонентной системы: $dG = -SdT + Vdp$. Так как газ

сжимают изотермически, $T = \text{const} \Rightarrow dG = Vdp$. Выразим объем из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT \Rightarrow V = \frac{\nu RT}{p}.$$

Тогда

$$dG = \frac{\nu RT}{p} dp.$$

Проинтегрируем полученное выражение:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} \frac{\nu RT}{p} dp = \nu RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \nu RT \ln p \Big|_{p_1}^{p_2} = \\ &= \nu RT (\ln p_2 - \ln p_1) = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \end{aligned}$$

После подстановки получим:

$$\Delta G = 2,5 \cdot 8,314 \cdot (500 + 273) \ln \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 36,995 \text{ кДж}.$$

Аналогично можно рассчитать изменение энергии Гельмгольца. Полный дифференциал энергии Гельмгольца: $dF = -SdT - pdV$. При $T = \text{const} \Rightarrow dF = -pdV$. С учетом того, что

$$p = \frac{\nu RT}{V},$$

уравнение преобразуется к виду:

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Таким образом, $\Delta F = \Delta G = 36,995 \text{ кДж}$.

Пример 4. Вычислите изменение энергии Гиббса при изменении давления от 2 атм до 1 атм при 298 К:

- а) для 2 молей жидкого бензола (плотность $0,89 \text{ г / см}^3$);
- б) для 2 молей паров бензола (идеальный газ).

Решение.

а) Запишем полный дифференциал функции Гиббса для однокомпонентной системы: $dG = -SdT + Vdp$. Так как процесс протекает при $T = \text{const} \Rightarrow dG = Vdp$. Тогда

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp.$$

С учетом того, что объем жидкого бензола не зависит от давления, получим

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = V \int_{p_1}^{p_2} dp = V \cdot p \Big|_{p_1}^{p_2} = V(p_2 - p_1).$$

Выразим объем жидкого бензола через его плотность:

$$V = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{\rho(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{\nu(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_6)}{\rho(\text{C}_6\text{H}_6)}.$$

Тогда

$$\Delta G = \frac{\nu \cdot M}{\rho} (p_2 - p_1) = \frac{2 \cdot 78 \cdot 10^{-6}}{0,89} \cdot (1 - 2) \cdot 1,013 \cdot 10^5 = -17,75 \text{ Дж}.$$

б) Выражение для расчета ΔG при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа получено в предыдущей задаче:

$$\Delta G = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1}{2} = -3,43 \text{ кДж}.$$

Задачи для самоконтроля

Задача 1. Используя термодинамические данные, вычислите изменение энергии Гиббса при стандартных условиях и укажите, в каком направлении будут самопроизвольно протекать следующие процессы:

Вариант	Уравнение реакции	Ответ
1	$2\text{PbO}_{(\text{тв})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightarrow 2\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	-16,17 кДж
2	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 3,5\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-1 441,64 кДж
3	$4\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{S}_{2(\text{г})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})}$	-349,04 кДж
4	$2\text{PbS}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{PbO}_{(\text{тв})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	-779,28 кДж
5	$\text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$	120,07 кДж

Задача 2. Пользуясь значениями ΔH^0 и ΔS^0 , вычислите ΔG^0 следующих реакций:

Вариант	Уравнение реакции	Ответ
1	$\text{NiO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-16,99 кДж
2	$\text{TiO}_{2(\text{тв})} + 2\text{C}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{Ti}_{(\text{тв})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$	39,68 кДж
3	$\text{ZnO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	60,89 кДж
4	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{тв})}$	-405,04 кДж
5	$2\text{KClO}_{3(\text{тв})} = 2\text{KCl}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}$	-116,05 кДж

Задача 3. Вычислите изменение энергии Гиббса ΔG и Гельмгольца ΔF для изотермического расширения идеального газа от объема $V_1 = 5$ л до $V_2 = 15$ л при 300 °С, если начальное давление в системе равно $1,013 \times 10^5$ Па.

Ответ: $\Delta G = \Delta F = -554,77$ Дж.

Задача 4. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298 К:

а) 1 моля жидкой воды;

б) 1 моля водяного пара (идеальный газ).

Ответ: а) $\Delta G = 3,65$ Дж; б) $\Delta G = 2\,722$ Дж.

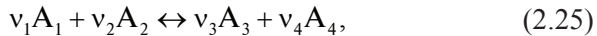
2.5. Химическое равновесие

Если при протекании химического процесса из реакционной зоны не выводятся продукты, то через некоторое время система достигает состояния равновесия, при котором количество продуктов и исходных веществ остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Общим условием термодинамического равновесия является состояние системы, отвечающее минимуму энергии Гиббса:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \text{при } P, T, n_i = \text{const } (dG)_{P,T,n_i} = 0.$$

Если в системе протекает химическая реакция



то изменение энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях примет вид:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_3 dn_3 + \mu_4 dn_4 - \mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_2. \quad (2.26)$$

Причем исходные вещества расходуются в ходе реакции ($-dn_1$ и $-dn_2$), а продукты реакции накапливаются (dn_3 и dn_4).

Изменение числа молей каждого компонента системы пропорционально его стехиометрическому коэффициенту (v_i), т. е. чем больше коэффициент, тем быстрее расходуется или накапливается компонент в ходе реакции. Поделив изменение содержания каждого компонента на соответствующий стехиометрический коэффициент, получим величину $d\xi$, называемую изменением химической координаты:

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = d\xi. \quad (2.27)$$

С учетом (2.27) выражение (2.26) принимает вид:

$$dG = (v_3 \mu_3) d\xi + (v_4 \mu_4) d\xi - (v_1 \mu_1) d\xi - (v_2 \mu_2) d\xi = \sum_i (v_i \mu_i) d\xi.$$

В состоянии равновесия

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i (\nu_i \mu_i) = 0, \Rightarrow \sum_i (\nu_i \mu_i) = 0,$$

полученное соотношение является *условием химического равновесия*, из которого можно получить важный для химиков закон действия масс.

Для реакции (2.25), в которой все компоненты системы находятся в газовой фазе, условие химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 = 0.$$

Используя соотношение зависимости химического потенциала компонента от парциального давления

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0},$$

получим

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i &= \nu_3 \mu_3^0 + \nu_3 RT \ln \frac{P_3}{P^0} + \nu_4 \mu_4^0 + \nu_4 RT \ln \frac{P_4}{P^0} - \nu_1 \mu_1^0 - \\ &\quad - \nu_1 RT \ln \frac{P_1}{P^0} - \nu_2 \mu_2^0 - \nu_2 RT \ln \frac{P_2}{P^0} = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \cdot \left(\ln \left(\frac{P_3}{P^0} \right)^{\nu_3} + \ln \left(\frac{P_4}{P^0} \right)^{\nu_4} - \ln \left(\frac{P_1}{P^0} \right)^{\nu_1} - \ln \left(\frac{P_2}{P^0} \right)^{\nu_2} \right) = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \frac{\left(P_3/P^0 \right)^{\nu_3} \cdot \left(P_4/P^0 \right)^{\nu_4}}{\left(P_1/P^0 \right)^{\nu_1} \cdot \left(P_2/P^0 \right)^{\nu_2}}. \end{aligned}$$

С учетом того, что $P^0 = 1$ атм и при $P, T = \text{const}$ $\sum_i (\nu_i \mu_i) = \Delta G$ и $\sum_i (\nu_i \mu_i^0) = \Delta G^0$, получим уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}, \quad (2.28)$$

здесь P_i — текущие значения парциальных давлений газообразных участников реакции.

В состоянии равновесия при $P, T = \text{const}$ $\Delta G = 0$, следовательно,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}. \quad (2.29)$$

Подлогарифмическое выражение называют константой равновесия (K_p) (*закон действующих масс*):

$$K_p = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Константа равновесия K_p зависит от температуры, не зависит от парциальных давлений компонентов реакции, несмотря на то, что определяется через них. Изменение давления одного из участников реакции вызовет изменение давлений всех остальных веществ, и K_p останется постоянной. Константа равновесия K_p безразмерная величина.

Закон действующих масс и уравнение изотермы химической реакции можно выразить и в другом виде при условии $V, T = \text{const}$. С учетом того, что химический потенциал компонента зависит от концентрации

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0},$$

получим

$$\sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \frac{(c_3/c^0)^{v_3} \cdot (c_4/c^0)^{v_4}}{(c_1/c^0)^{v_1} \cdot (c_2/c^0)^{v_2}},$$

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}}, \quad (2.31)$$

здесь c_i — текущие значения концентраций веществ, участвующих в реакции. В состоянии равновесия при $V, T = \text{const}$ $\Delta F = 0$, следовательно,

$$K_c = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}} \Rightarrow \Delta F^0 = -RT \ln K_c. \quad (2.32)$$

Связь K_p и K_c :

Из уравнения состояния идеального газа следует, что

$$P_i = \frac{v_i RT}{V} = c_i RT,$$

где v_i и c_i — число молей и концентрация i -го компонента, тогда

$$K_p = \frac{P_3^{v_3} \cdot P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} = \frac{(c_3 RT)^{v_3} \cdot (c_4 RT)^{v_4}}{(c_1 RT)^{v_1} \cdot (c_2 RT)^{v_2}} = K_c \cdot (RT)^{\Delta v},$$

где $\Delta v = \sum v_{i(\text{прод})} - \sum v_{j(\text{исх})}$. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ $\Delta v = 0$, то $K_p = K_c$.

Факторы, влияющие на состояние равновесия

Любая термодинамическая система, достигшая состояния равновесия, при заданных внешних параметрах (T, P) характеризуется определенным соотношением исходных веществ и продуктов реакции. Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо воздействие (например, изменить температуру, давление или концентрации реагентов), то в результате, по принципу Ле-Шателье (на любое внешнее воздействие система отвечает противодействием), можно изменить *положение равновесия*, т. е. уменьшить или увеличить выход продуктов реакции.

1) Влияние температуры

Для получения зависимости константы равновесия от температуры уравнение изотермы подставляют в уравнение Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \text{ в } \left(\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \text{ в } \left(\frac{\partial(\Delta F / T)}{\partial T} \right)_v = -\frac{\Delta U}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

полученные выражения были выведены Я. Г. Вант-Гоффом и называются *уравнениями изобары* и *изохоры* химической реакции соответственно. Из уравнений Вант-Гоффа видно, что если ΔH в данной реакции имеет отрицательное значение, то константа равновесия с ростом температуры уменьшается, если ΔH положительно, то константа равновесия растет с ростом температуры.

Для интегрирования этих уравнений необходимо знать зависимость ΔH и ΔU , т. е. теплового эффекта реакции от температуры. При небольшом изменении температуры можно считать ΔH и ΔU постоянными.

Тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \text{ и } \ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + \text{const.} \quad (2.34)$$

Зависимость константы равновесия от обратной температуры представлена на рис 2.1.

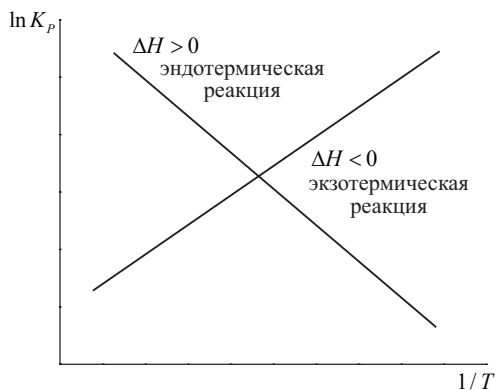


Рис. 2.1. Зависимость константы равновесия от обратной температуры

2) Влияние давления

Изменение общего давления в системе при постоянной температуре не изменяет величину константы равновесия, но влияет на положение равновесия реакций, идущих с изменением числа молей газообразных веществ. Таким образом, меняя $P_{\text{общ}}$, можно влиять на выход продукта.

а) реакции без изменения числа молей газообразных веществ:

	$2\text{HI}_{(г)}$	$\text{H}_{2(г)}$	$+$	$\text{I}_{2(г)}$
Исходное число молей	n	0		0
Равновесное число молей	$n - \alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$		$\frac{1}{2}\alpha n$
Израсходовано	αn			

Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}.$$

Из полученного уравнения видно, что $\alpha \neq f(P_{\text{общ}})$, т. е. для реакций, протекающих без изменения числа молей, сжатие равновесной смеси не изменяет ее состав;

б) реакции, протекающие с увеличением числа молей газообразных веществ:

	$\text{COCl}_{2(г)}$	\leftrightarrow	$\text{CO}_{(г)}$	$+$	$\text{Cl}_{2(г)}$
Исходное число молей	n		0		0
Равновесное число молей	$n - \alpha n$		αn		αn
Израсходовано	αn				

Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{\alpha^2 P_{\text{общ}}}{1 - \alpha^2} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P_{\text{общ}}}},$$

т. е. с увеличением давления степень диссоциации падает, и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

в) реакции, протекающие с уменьшением числа молей газообразных веществ:

	$2\text{SO}_{2(\text{r})}$	$+$	$\text{O}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2\text{SO}_{3(\text{r})}$
Исходное число молей	2		1		0
Равновесное число молей	$2-x$		$1-\frac{1}{2}x$		x
Израсходовано	x		$\frac{1}{2}x$		

Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_3}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{x^2 \cdot (3-x/2)}{(1-x/2)(2-x)^2 P_{\text{общ}}}.$$

Для упрощения полученного уравнения примем, что $x \ll 2$ и $\frac{1}{2}x \ll 1$, следовательно,

$$K_p \approx \frac{3x^2}{4P_{\text{общ}}} \rightarrow x \approx \sqrt{\frac{4K_p \cdot P_{\text{общ}}}{3}},$$

т. е. с увеличением давления происходит увеличение выхода продукта реакции.

Решение задач

Пример 1. При некоторой температуре в системе начальные концентрации CO и H_2 равны 0,3 и 0,5 моль/л соответственно. После установления равновесия концентрация метанола CH_3OH стала равной 0,15 моль/л. Найдите константу равновесия K_c реакции образования метанола $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$ при этой температуре.

Решение. Найдем равновесные концентрации участников реакции:

	$2\text{H}_{2(\text{r})}$	$+$	$\text{CO}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$
Исходная концентрация	0,5		0,3		0
Равновесная концентрация	(0,5–0,3)		(0,3–0,15)		0,15
Израсходовано	0,3		0,15		

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_{\text{CH}_3\text{OH}}}{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{CO}}} = \frac{0,15}{0,2^2 \cdot 0,15} = 25.$$

Пример 2. В реакторе при некоторой температуре смешаны 0,45 моль CO и 0,24 моль Cl_2 . После установления равновесия количество Cl_2 уменьшилось на 0,2 моль. Найдите константу равновесия K_p образования фосгена по реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$. Общее давление в системе равно 1 атм.

Решение. Найдём равновесные количества участников реакции:

	$\text{CO}_{(r)}$	+	$\text{Cl}_{2(r)}$	\leftrightarrow	$\text{COCl}_{2(r)}$
Исходное число молей	0,45		0,24		0
Равновесное число молей	(0,45–0,2)		(0,24–0,2)		0,2
Израсходовано	0,2		0,2		

Общее число молей в равновесной смеси равно:

$$\sum_i n_i = 0,25 + 0,04 + 0,2 = 0,49.$$

Тогда равновесные парциальные давления участников реакции:

$$P_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{0,25}{0,49} \cdot 1 = 0,51 \text{ атм};$$

$$P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{0,04}{0,49} \cdot 1 = 0,08 \text{ атм};$$

$$P_{\text{COCl}_2} = x_{\text{COCl}_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{COCl}_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{0,2}{0,49} \cdot 1 = 0,41 \text{ атм}.$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,41}{0,51 \cdot 0,08} = 10,05.$$

Пример 3. При температуре $1\,500\text{ К}$ и давлении $1,013 \times 10^5\text{ Па}$ степень диссоциации CO_2 по уравнению $2\text{CO}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ равна $1,04 \times 10^{-3}$. Определить константу равновесия реакции K_p .

Решение. Найдем равновесные количества участников реакции:

	$2\text{CO}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$		
Исходное число молей	n	0	0
Равновесное число молей	$n - \alpha n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Израсходовано	αn		

Общее число молей в равновесной смеси равно:

$$\sum_i n_i = n - \alpha n + \alpha n + \frac{\alpha n}{2} = n + \frac{\alpha n}{2} = n \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Тогда равновесные парциальные давление участников реакции:

$$P_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha n}{n \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\frac{\alpha n}{2}}{n \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n(1 - \alpha)}{n \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot P_{\text{общ}}.$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} = \frac{\alpha^2 P_{\text{общ}}^2 \cdot \alpha P_{\text{общ}} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)^2 \cdot 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot (1 - \alpha)^2 P_{\text{общ}}^2} = \frac{\alpha^3 P_{\text{общ}}}{2 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot (1 - \alpha)^2}.$$

После подстановки

$$K_p = \frac{(1,04 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{2 \cdot \left(1 + \frac{1,04 \cdot 10^{-3}}{2}\right) \cdot (1 - 1,04 \cdot 10^{-3})^2} = 0,0000571.$$

Пример 4. При 500 К константа равновесия реакции $\text{PCl}_{5(\text{r})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ $K_p = 0,3336$. Под каким давлением степень диссоциации PCl_5 составит 10 %?

Решение. Найдем равновесные количества участников реакции:

	$\text{PCl}_{5(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{PCl}_{3(\text{r})}$	+	$\text{Cl}_{2(\text{r})}$
Исходное число молей	n		0		0
Равновесное число молей	$n - \alpha n$		αn		αn
Израсходовано	αn				

Общее число молей в равновесной смеси равно:

$$\sum_i n_i = n - \alpha n + \alpha n + \alpha n = n + \alpha n = n(1 + \alpha).$$

Тогда равновесные парциальные давления участников реакции:

$$P_{\text{PCl}_3} = x_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha n}{n(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha n}{n(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{общ}};$$

$$P_{\text{PCl}_5} = x_{\text{PCl}_5} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P_{\text{общ}}.$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha P_{\text{общ}} \cdot \alpha P_{\text{общ}} \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha) \cdot (1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha) P_{\text{общ}}} = \frac{\alpha^2 P_{\text{общ}}}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 P_{\text{общ}}}{1 - \alpha^2}.$$

После подстановки

$$P_{\text{общ}} = \frac{K_p \cdot (1 - \alpha^2)}{\alpha^2} = \frac{0,3336 \cdot 10^4 \cdot (1 - 0,1^2) \cdot 101\,325}{0,1^2} = 3,35 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Пример 5. При 600 °С константа равновесия реакции $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 3\text{Co}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ равна 2,5. Исходные концентрации H_2 и H_2O были соответственно равны 0,3 и 0,1 моль/л. Определите их равновесные концентрации.

Решение. Найдем равновесные концентрации участников реакции:

	$\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$3\text{Co}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
Исходная концентрация	0,3		0,1
Равновесная концентрация	$0,3 - x$		$0,1 + x$
Израсходовано	x		

Так как реакция идет без изменения числа молей газообразных веществ $\Delta\nu = 0$, то $K_p = K_c$. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^4}{c_{\text{H}_2}^4} = \frac{(0,1 + x)^4}{(0,3 - x)^4}.$$

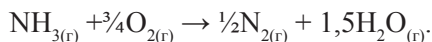
Решим уравнение относительно x :

$$\frac{0,1 + x}{0,3 - x} = \sqrt[4]{K_c} = \sqrt[4]{2,5} = 1,257,$$

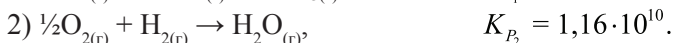
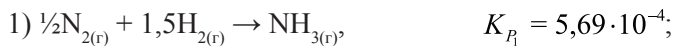
$$0,1 + x = 1,257 \cdot (0,3 - x) \rightarrow x = 0,123 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, равновесные концентрации H_2 и H_2O равны 0,177 и 0,223 моль / л соответственно.

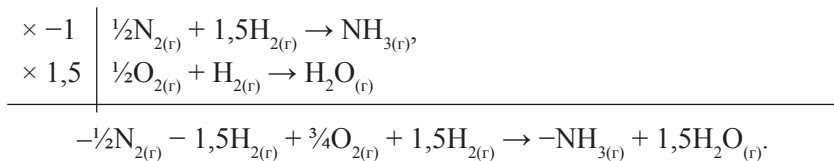
Пример 6. Определите константу равновесия K_{p_3} при 1000 К реакции окисления аммиака:



Для расчета использовать константы равновесия реакций образования аммиака и воды из простых веществ при 1 000 К:



Решение. Для определения ΔG_3 реакции суммируем уравнения 1) и 2), умноженные на коэффициент -1 и $1,5$ соответственно.



После приведения подобных членов в уравнении получим искомое уравнение $\text{NH}_{3(\text{r})} + \frac{3}{4}\text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{r})} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$. Следовательно, аналогичные алгебраические действия произведем и с ΔG^0 реакций, т. е. $\Delta G_3^0 = -\Delta G_1^0 + 1,5\Delta G_2^0$. С учетом того, что $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, получим

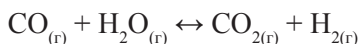
$$-RT \ln K_{p3} = RT \ln K_{p1} - 1,5RT \ln K_{p2},$$

$$\ln K_{p3} = -\ln K_{p1} + 1,5 \ln K_{p2} = \ln \frac{K_{p2}^{1,5}}{K_{p1}} \Rightarrow K_{p3} = \frac{K_{p2}^{1,5}}{K_{p1}}.$$

После подстановки

$$K_{p3} = \frac{(1,16 \cdot 10^{10})^{1,5}}{5,69 \cdot 10^{-4}} = 2,196 \cdot 10^{18}.$$

Пример 7. Константа равновесия реакции



при 500°C равна $5,5$. Смесь, состоящую из 1 моля CO и 5 молей H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

Решение. Найдем равновесные количества участников реакции:

	$\text{CO}_{(\text{r})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\text{CO}_{2(\text{r})}$	$+$	$\text{H}_{2(\text{r})}$
Исходное число молей	1	5	0		0
Равновесное число молей	$1 - x$	$5 - x$	x		x
Израсходовано	x	x			

Так как реакция идет без изменения числа молей газообразных веществ $\Delta \nu = 0$, то $K_p = K_c$. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (5-x)} = \frac{x^2}{x^2 - 6x + 5}.$$

Решим уравнение относительно x :

$$x^2 = 5,5 \cdot (x^2 - 6x + 5) \Rightarrow 4,5x^2 - 33x + 27,5 = 0.$$

$$x_{1,2} = \frac{33 \pm \sqrt{33^2 - 4 \cdot 4,5 \cdot 27,5}}{2 \cdot 4,5} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_1 = 0,96 \text{ и } x_2 = 6,37 \text{ (посторонний корень)}.$$

Равновесные числа молей участников реакции следующие:

CO — 0,04 моля; H₂O_(г) — 4,04 моля;

CO₂ — 0,96 моля; H₂ — 0,96 моля.

Общее число молей в равновесной смеси равно

$$\sum_i n_i = 0,04 + 4,04 + 0,96 + 0,96 = 6 \text{ молям,}$$

тогда мольная доля паров воды в равновесии равна

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum_i n_i} = \frac{4,04}{6} = 0,67.$$

Пример 8. Сосуд объемом 3 л, содержащий $1,79 \cdot 10^{-2}$ моля I₂, нагрели до 973 К. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0,49 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 973 К для реакции I_{2(г)} → 2I_(г).

Решение. Найдём равновесные количества участников реакции:

	I _{2(г)}	→	2I _(г)
Исходное число молей	1,79 · 10 ⁻²		0
Равновесное число молей	1,79 · 10 ⁻² - x		2x
Израсходовано	x		

По уравнению состояния идеального газа общее число молей в равновесии равно

$$v_{\text{равн}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,49 \cdot 3}{0,082 \cdot 973} = 0,0184 \text{ моля.}$$

С другой стороны, $v_{\text{равн}} = 1,79 \cdot 10^{-2} - x + 2x = 1,79 \cdot 10^{-2} + x$. Тогда

$$1,79 \cdot 10^{-2} + x = 0,0184 \rightarrow x = 0,0005 \text{ моля.}$$

Тогда равновесные парциальные давления участников реакции

$$P_1 = x_1 \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_1}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{0,0184} \cdot 0,49 = 0,0266 \text{ атм;}$$

$$P_{I_2} = x_{I_2} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{n_{I_2}}{\sum_i n_i} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{1,79 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}}{0,0184} \cdot 0,49 = 0,4634 \text{ атм.}$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_1^2}{P_{I_2}} = \frac{0,0266^2}{0,4634} = 1,52 \cdot 10^{-3}.$$

Задачи для самоконтроля

Задача 1. В реакторе при некоторой температуре смешали газообразные HCl и O₂. Исходные концентрации их равны 3 моль / л. В системе установилось равновесие согласно реакции $4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}_2$. После установления равновесия концентрация кислорода оказалась равной 2,4 моль/л. Найдите константу равновесия K_c этой реакции при данной температуре.

Ответ: $K_c = 6,67$.

Задача 2: При 700 К в системе установилось равновесие согласно реакции $2 \text{ NO}_2 = 2 \text{ NO} + \text{O}_2$. Равновесные концентрации NO₂ и NO соответственно 0,12 и 0,36 моль / л. Найдите константу равновесия, исходную концентрацию и степень диссоциации NO₂.

Ответ: $K_c = 1,62$; $c(\text{NO}_2) = 0,28$ моль / л; $\alpha = 25 \%$.

Задача 3. При 2 000 К и общем давлении 1 атм 2 % воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции: $\text{H}_2\text{O}_{(r)} \leftrightarrow \text{H}_{2(r)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(r)}$.

Ответ: $K_p = 2,02 \cdot 10^{-3}$.

Задача 4. При 1 000 К константа равновесия реакции $2\text{SO}_{3(r)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ $K_p = 0,2888$. Под каким давлением степень диссоциации SO_3 составит 20 %?

Ответ: $P = 51,5 \cdot 10^5$ Па.

Задача 5. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ при 950 К равна 5,78. Исходные концентрации H_2 и H_2O были соответственно равны 1,7 и 0,3 моль / л. Определите их равновесные концентрации.

Ответ: $c(\text{H}_2) = 1,28$ моль / л; $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,72$ моль / л.

Задача 6. Вычислить константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + \text{CO}$ при 1 000 К по известным значениям констант равновесия следующих реакций при той же температуре:



Ответ: $K_{p_3} = 8,87 \times 10^{-7}$.

Задача 7. В реакторе при общем давлении 1 атм смешаны 3 моля SO_2 и 4,4 моля O_2 . После установления равновесия при 870 К в смеси осталось 15 % от взятого SO_2 . Рассчитайте константу равновесия K_p .

Ответ: $K_{p_3} = 61,966$.

Задача 8. Вычислить константу равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 900 К по известным значениям констант равновесия следующих реакций при той же температуре:



Ответ: $K_{p_3} = 2,205$.

3. РАСТВОРЫ

Раствор — это, во-первых, гомогенная система, в которой компоненты распределены на молекулярном, атомном или ионном уровне; во-вторых, содержание компонентов в определенных границах может изменяться непрерывно; в-третьих, компоненты раствора могут быть выделены в чистом виде.

Растворы бывают газовыми, жидкими или твердыми. С точки зрения термодинамики, все компоненты раствора равноценны, однако на практике используют понятия растворителя и растворенного вещества. *Растворителем* называют компонент раствора, находящийся в избытке.

Важнейшей характеристикой раствора является состав. Состав раствора выражается как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя. Основные типы концентраций представлены в табл. 3.1.

Свойства раствора, которые зависят от природы растворителя и концентрации растворенного вещества, но не зависят от природы растворенного вещества, называются *коллигативными*. К коллигативным свойствам относится понижение давления пара растворителя над раствором.

Количественную связь между понижением давления пара и составом раствора открыл в 1887 г. Ф. Рауль.

Формулировка закона Рауля

Парциальное давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе, а коэффициентом пропорциональности является давление пара растворителя над чистым растворителем.

Аналитически закон Рауля можно записать как

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1, \quad (3.1)$$

где P_1 — парциальное давление растворителя над раствором; P_1^0 — давление растворителя над чистым растворителем; x_1 — мольная доля растворителя в растворе.

Таблица 3.1

Способы выражения концентрации раствора

№ п/п	Вид концентрации	Обозначение	Единицы измерения	Формула
1	<i>Массовая доля</i> — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора	ω	%, доли	$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%$ $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}$
2	<i>Мольная доля</i> — это отношение числа молей i -го компонента к сумме чисел молей всех компонентов	x_i	доли	$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$
3	<i>Моляльность</i> — это число молей растворенного вещества в 1 000 г растворителя	m_i	моль / кг	$m_i = \frac{v_i}{m_{\text{р-ля}}}$
4	<i>Молярность</i> — это число молей растворенного вещества в 1 л раствора (1 000 мл раствора)	c_i	моль / л, моль / мл, ммоль / мл	$c_i = \frac{v_i}{V_{\text{р-ра}}}$ $V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$

С учетом того, что сумма мольных долей компонентов раствора равна единице, $\sum_i x_i = 1$, т. е. $x_1 + x_2 = 1$, аналитическая формулировка закона Рауля преобразуется к виду:

$$P_1 = P_1^0 \cdot (1 - x_2) = P_1^0 - P_1^0 \cdot x_2 \Rightarrow P_1^0 \cdot x_2 = P_1^0 - P_1,$$

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0}, \quad (3.2)$$

где x_2 — мольная доля растворенного вещества; величина $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Отметим, что закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна нулю и объем раствора равен сумме объемов исходных компонентов. Растворы, которые подчиняются закону Рауля при всех концентрациях и температурах, называются *идеальными растворами*. Для идеальных растворов зависимость давления пара для обоих компонентов от состава раствора линейна (рис. 3.1, а).

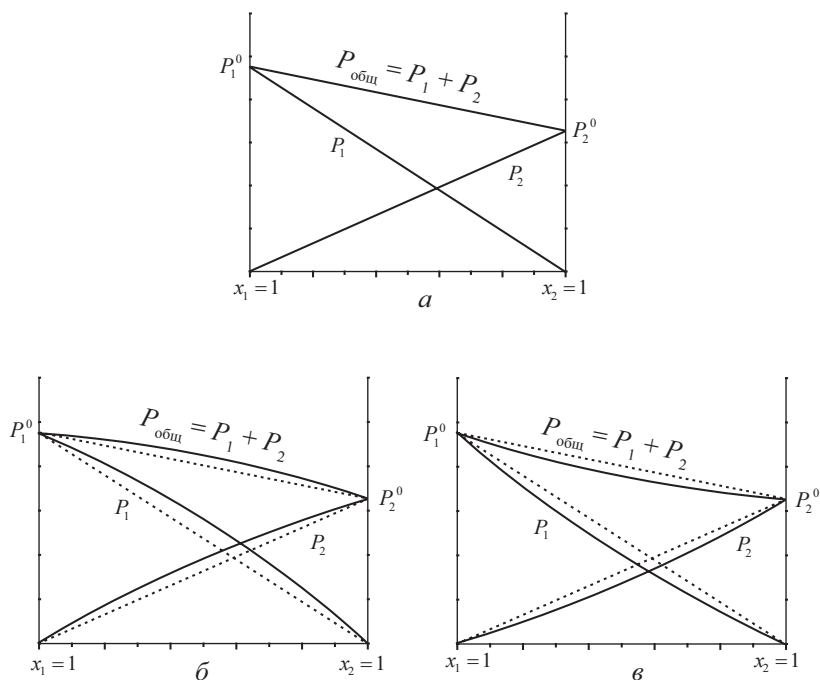


Рис. 3.1. Зависимость давления пара от состава раствора:

а — для идеальных растворов;

б — для растворов с положительными отклонениями от закона Рауля;

в — для растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля

В отличие от идеальных газов, при рассмотрении растворов нельзя пренебрегать силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому идеальным считается такой раствор, в котором одинаковы взаимодействия как между молекулами одного вида,

так и между молекулами разных видов, т. е. раствор, в котором $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$, где E — энергия взаимодействия между молекулами. Следовательно, образование идеального раствора можно ожидать при смешении веществ, мало отличающихся по физико-химическим свойствам. Для большинства же растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля.

Отклонения от закона Рауля бывают:

- положительными $E_{AA} > E_{AB}$ и $E_{BB} > E_{AB}$ — парциальные давления пара компонентов и общее давление пара больше, чем в идеальном растворе (рис. 3.1, б);
- отрицательными $E_{AA} < E_{AB}$ и $E_{BB} < E_{AB}$ — парциальные давления пара компонентов и общее давление пара меньше, чем в идеальном растворе (рис. 3.1, в).

К коллигативным свойствам относится также понижение температуры замерзания раствора (явление *криоскопии*).

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot m_2, \quad (3.3)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — разница между температурами замерзания чистого растворителя и раствора; m_2 — моляльность растворенного вещества; $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая постоянная.

Криоскопическая постоянная определяется природой растворителя:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot (T_{\text{зам}}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000}, \quad (3.4)$$

где $T_{\text{зам}}^0$ — температура замерзания чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; ΔH_1 — мольная теплота плавления чистого растворителя.

Значения констант криоскопии некоторых растворителей приведены в табл. 3.2.

К коллигативным свойствам относится и повышение температуры кипения раствора (явление *эбулиоскопии*).

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot m_2, \quad (3.5)$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ — разница между температурами кипения раствора и чистого растворителя; m_2 — моляльность растворенного вещества; $K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая постоянная.

Эбулиоскопическая постоянная определяется природой растворителя:

$$K_{\text{э}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^0)^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000}, \quad (3.6)$$

где $T_{\text{кип}}^0$ — температура кипения чистого растворителя; M_1 — молярная масса растворителя; ΔH_1 — мольная теплота испарения чистого растворителя.

Значения констант эбулиоскопии некоторых растворителей приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Значения криоскопических ($K_{\text{кр}}$) и эбуллиоскопических ($K_{\text{э}}$) констант некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{зам}}^0, \text{C}$	$K_{\text{кр}},$ К · кг / моль	$T_{\text{кип}}^0, \text{C}$	$K_{\text{э}},$ К · кг / моль
Вода (H_2O)	0	1,86	100	0,52
Бензол (C_6H_6)	5,53	5,12	80,10	2,53
Четыреххлористый углерод (CCl_4)	–23	30	76,6	4,95
Ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)	–95	2,40	56,3	1,71

К коллигативным свойствам относится и осмотическое давление раствора.

Если растворитель отделить от раствора мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, то из-за разницы химических потенциалов растворителя в растворе и в чистом

растворителе ($\mu_1 < \mu_1^0$) молекулы растворителя начнут переходить в раствор, разбавляя его.

Самопроизвольный переход молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*. Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса, называется *осмотическим давлением*.

Количественная связь между осмотическим давлением и составом раствора была эмпирически получена в 1884 г. Вант-Гоффом и носит его имя (*закон Вант-Гоффа*):

$$\pi = c_i \cdot R \cdot T, \quad (3.7)$$

где π — осмотическое давление; c_i — молярная концентрация растворенного вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Растворы электролитов

Электролиты — это химические соединения, которые в растворе полностью или частично диссоциируют (распадаются) на ионы. Электролиты делят на ионогенные и ионофорные.

Ионогенные электролиты в чистом виде состоят из недиссоциированных молекул (например, HCl , CH_3COOH).

Ионофорными называют электролиты, которые еще до растворения состоят из ионов (например, KCl , NaCl).

Теория, которая лежит в основе современных представлений об электролитах, была развита С. Аррениусом в 1887 г.

Основные положения теории Аррениуса:

1. Вещества в водном растворе диссоциируют на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным. Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению числа распавшихся молекул к общему числу молекул в растворе:

$$\alpha = \frac{n}{n + n_A},$$

где n — число продиссоциировавших молекул; n_A — число непродиссоциировавших молекул.

По степени диссоциации электролиты условно разделяют:

а) на слабые электролиты. В растворе диссоциирует на ионы незначительная часть молекул ($\alpha < 3\%$). К ним относятся органические кислоты, фенолы, аммиак и амины.

б) сильные электролиты. В растворе диссоциирует на ионы большая часть молекул ($\alpha \approx 70\text{--}100\%$). К ним относятся сильные неорганические кислоты и основания, большинство солей.

2. Из-за диссоциации и увеличения общего числа частиц в растворе возрастают значения параметров коллигативных свойств.

Для совпадения расчетных и экспериментально определенных величин параметров коллигативных свойств необходимо ввести поправочный множитель — *изотонический коэффициент* (i), который показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в результате диссоциации электролита:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = i \cdot x_2, \quad \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2, \quad \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_3 \cdot m_2, \quad \pi = i \cdot c_i \cdot R \cdot T.$$

Изотонический коэффициент (i) связан со степенью диссоциации (α) электролита. Пусть электролит A распадается на ν частиц по реакции:



Общее число частиц в равновесии равно

$$\sum_i n_i = n_0 - \alpha n_0 + \nu \alpha n_0 = n_0(1 - \alpha) + \nu \alpha n_0.$$

Тогда

$$i = \frac{\sum_i n_i}{n_0} = \frac{n_0(1 - \alpha) + \nu \alpha n_0}{n_0} = (1 - \alpha) + \nu \alpha,$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (3.9)$$

3. Для одного и того же электролита степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

Третье положение теории Аррениуса было впоследствии дополнено Оствальдом, который ввел представление о наличии равновесия между молекулами и ионами. Рассмотрим равновесие при диссоциации слабого электролита:

	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$		
Исходная концентрация	c_0	0	0
Равновесная концентрация	$c_0 - \alpha c_0$	αc_0	αc_0

Поскольку, процесс диссоциации подчиняется закону действия масс, то

$$K_{\text{рав}} = K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{c_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}.$$

Величина, равная обратной молярной концентрации, называется разведением:

$$V = \frac{1}{c_0}.$$

Тогда выражение для константы диссоциации преобразуется к виду:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V \cdot (1-\alpha)}. \quad (3.10)$$

Это выражение называется законом разведения Оствальда (1888). Очевидно, что чем больше $K_{\text{дис}}$, тем при данной концентрации выше степень диссоциации. Как любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от температуры.

На основании теории Аррениуса была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой *кислота* — это соединение, диссоциирующее на ион водорода и кислотный остаток: $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$, а *основание* — это соединение, диссоциирующее на катион металла и гидроксо-группу: $\text{MeOH} \leftrightarrow \text{Me}^+ + \text{OH}^-$.

Для процессов диссоциации кислоты НА и основания МеОН можно записать закон действия масс в виде:

$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha},$ $\alpha^2 c_0 + \alpha K_a - K_a = 0 \Rightarrow$ $\Rightarrow \alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4c_0 K_a}}{2c_0}.$ <p>Так как $[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 \Rightarrow$</p> $\Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4c_0 K_a}}{2}.$	$K_b = \frac{[\text{Me}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha},$ $\alpha^2 c_0 + \alpha K_b - K_b = 0 \Rightarrow$ $\Rightarrow \alpha = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4c_0 K_b}}{2c_0}.$ <p>Так как $[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0 \Rightarrow$</p> $\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4c_0 K_b}}{2}.$
---	---

При малых K_a и K_b и небольших концентрациях c_0 :

$K_a^2 \ll 4c_0 K_a \Rightarrow$ $\Rightarrow [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot c_0}.$	$K_b^2 \ll 4c_0 K_b \Rightarrow$ $\Rightarrow [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b \cdot c_0}.$
---	--

Логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, называют *водородным показателем* (рН) раствора: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, а отрицательный логарифм концентрации гидроксогрупп называют *гидроксильным показателем* (рОН) раствора: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Аналогично были введены показатели диссоциации кислоты и основания: $\text{p}K_a = -\lg K_a$ и $\text{p}K_b = -\lg K_b$.

Известно, что вода слабо, но проводит электрический ток, т. е. вода относится к числу слабых электролитов. Запишем реакцию и закон действия масс для процесса диссоциации воды:

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}.$$

Так как $\alpha \ll 1$ и концентрация воды остается практически постоянной, получим:

$$K_{\omega} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \alpha^2 \cdot c_0^2, \quad (3.11)$$

где K_{ω} — константа автопротолиза воды или ионное произведение воды. K_{ω} зависит только от температуры: при 25 °С $K_{\omega} = 10^{-14}$, при 20 °С $K_{\omega} = 0,69 \cdot 10^{-14}$, а 30 °С $K_{\omega} = 1,48 \cdot 10^{-14}$. Тогда концентрация ионов водорода и гидроксо-групп при 25 °С равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\omega}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Прологарифмировав выражение для константы автопротолиза, получим:

$$\text{при } 25^\circ \lg K_{\omega} = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] \Rightarrow -14 = -\text{pH} - \text{pOH},$$

и в конечном виде

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (3.12)$$

Растворы, в которых концентрация ионов водорода и гидроксо-групп одинакова, называют нейтральными $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} = 7$ (при 25°). В кислых растворах больше концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} < 7$, а в щелочных — больше концентрация гидроксо-групп $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} > 7$.

Решение задач

Пример 1. Давление паров воды при 313 К равно 7 375,4 Па. Вычислите при данной температуре давление пара растворителя над раствором, содержащего 9,2 г глицерина в 360 г воды, считая, что раствор подчиняется закону Рауля.

Решение. По закону Рауля $P_1 = P_1^0 \cdot x_1$, где $P_1^0 = 7\,375,4$ Па — давление растворителя над чистым растворителем; x_1 — молярная доля растворителя в растворе.

Определим число молей глицерина и воды:

$$\nu_2 = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)} = \frac{9,2}{92} = 0,1 \text{ моль и } \nu_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{360}{18} = 20 \text{ моль.}$$

Тогда молярная доля растворителя в растворе равна

$$x_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} = \frac{20}{20 + 0,1} = 0,995.$$

Отсюда $P_1 = P_1^0 \cdot x_1 = 7\,375,4 \cdot 0,995 = 7\,338,5$ Па.

Пример 2. Давление пара раствора, содержащего 2,21 г хлорида кальция в 100 г воды при 293 К, равно 2 319,8 Па, а давление пара воды при той же температуре равно 2 338,5 Па. Вычислите степень диссоциации хлорида кальция.

Решение. По закону Рауля $\frac{\Delta P}{P_1^0} = i \cdot x_2$, где x_2 — молярная доля CaCl_2 ; $\frac{\Delta P}{P_1^0}$ — относительное понижение давления пара растворителя над раствором.

Определим число молей CaCl_2 и воды:

$$v_2 = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{2,21}{(40 + 35,5 \cdot 2)} = 0,02 \text{ моль и}$$

$$v_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100}{18} = 5,55 \text{ моль.}$$

Тогда молярная доля CaCl_2 в растворе равна

$$x_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{0,02}{5,55 + 0,02} = 0,0036.$$

Отсюда

$$i = \frac{\Delta P}{P_1^0 \cdot x_2} = \frac{2\,338,5 - 2\,319,8}{2\,338,5 \cdot 0,0036} = 2,22.$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где v — число частиц, на которые распадается электролит.

Согласно реакции $\text{CaCl}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ электролит диссоциирует на катион кальция и два хлорид аниона, т. е. $v = 3$.

Следовательно,

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} = \frac{2,22-1}{3-1} = 0,61.$$

Пример 3. Определите, при какой температуре замерзает 30 % раствор метилового спирта в воде.

Решение. Примем массу раствора ($m_{\text{р-ра}}$) равной 100 г, тогда

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% \Rightarrow m_{\text{в-ва}} = \omega \Rightarrow m_{\text{в-ва}} = 30 \text{ г и } m_{\text{р-ля}} = 70 \text{ г.}$$

Определим число молей метилового спирта:

$$v_2 = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{30}{12 + 4 + 16} = 0,9375 \text{ моль.}$$

Тогда моляльность метилового спирта в растворе равна

$$m_2 = \frac{v_2}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{0,9375}{70} \cdot 1000 = 13,39 \text{ моль/кг.}$$

Понижение температуры замерзания раствора определяем по формуле

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{зам}} &= K_{\text{кр}} \cdot m_2 = 1,86 \cdot 13,39 = 24,9^\circ \Rightarrow \\ \Rightarrow T_{\text{р-ра}} &= T_{\text{р-ля}} - \Delta T = 0 - 24,9 = -24,9^\circ \text{C.} \end{aligned}$$

Пример 4. 0,4 г салициловой кислоты растворено в 10,6 г этилового спирта. Температура кипения этого раствора на $0,337^\circ \text{C}$ выше температуры кипения чистого спирта. Определите молекулярную массу салициловой кислоты, если эбуллиоскопическая постоянная этилового спирта равна $1,19 \text{ K} \cdot \text{кг} / \text{моль}$.

Решение. Повышение температуры кипения раствора определяем по формуле $\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{с}} \cdot m_2$, следовательно,

$$m_2 = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{с}}} = \frac{0,337}{1,19} = 0,283 \text{ моль / кг.}$$

По определению моляльность

$$m_2 = \frac{v_2}{m_{\text{р-ля}}},$$

тогда

$$v_2 = \frac{m_2 \cdot m_{\text{р-ля}}}{1000} = \frac{0,283 \cdot 10,6}{1000} = 0,00299 \text{ моль}.$$

Молярная масса салициловой кислоты

$$M = \frac{m}{v_2} = \frac{0,4}{0,00299} = 133,7 \text{ г / моль}.$$

Пример 5. Определите температуру замерзания раствора, содержащего 3 г хлорида цинка в 250 г воды. Степень диссоциации хлорида цинка в указанном растворе 68 %.

Решение. Понижение температуры замерзания раствора определяем по формуле: $\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2$.

Найдем моляльность растворенного вещества:

$$m_2 = \frac{v_2(\text{ZnCl}_2)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{3/(65 + 35,5 \cdot 2)}{250} \cdot 1000 = 0,088 \text{ моль / кг}.$$

Согласно реакции $\text{ZnCl}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ электролит диссоциирует на катион цинка и два хлорид аниона, т. е.

$$v = 3 \Rightarrow i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,68 \cdot (3 - 1) = 2,36.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{зам}} &= i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2 = 2,36 \cdot 1,86 \cdot 0,088 = 0,386^\circ \Rightarrow \\ &\Rightarrow T_{\text{р-ра}} = T_{\text{р-ля}} - \Delta T = 0 - 0,386 = -0,386^\circ \text{C}. \end{aligned}$$

Пример 6. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 291 К осмотическое давление этого раствора $21,077 \cdot 10^5$ Па, плотность раствора 1 000 кг / м³.

Решение. Осмотическое давление раствора равно

$$\pi = i \cdot c_i \cdot R \cdot T.$$

Число молей хлорида натрия:

$$\nu_2 = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{7,308}{23 + 35,5} = 0,125 \text{ моль.}$$

Масса раствора складывается из

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ля}} + m_{\text{в-ва}} = 7,308 + 250 = 257,308 \text{ г.}$$

Объем раствора равен

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{257,308 \cdot 10^{-3}}{1\,000} = 2,573 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Тогда молярная концентрация раствора хлорида натрия

$$c_2 = \frac{\nu_2}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,125}{2,573 \cdot 10^{-4}} = 485,81 \text{ моль / м}^3.$$

Рассчитаем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\pi}{c_i \cdot R \cdot T} = \frac{21,077 \cdot 10^5}{485,81 \cdot 8,314 \cdot 291} = 1,79.$$

Понижение температуры замерзания раствора определяем по формуле $\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2$.

Найдем моляльность растворенного вещества:

$$m_2 = \frac{\nu_2(\text{NaCl})}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{0,125}{250} \cdot 1\,000 = 0,5 \text{ моль / кг.}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{зам}} &= i \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2 = 1,79 \cdot 1,86 \cdot 0,5 = 1,665 \Rightarrow \\ \Rightarrow T_{\text{р-ра}} &= T_{\text{р-ля}} - \Delta T = 0 - 1,665 = -1,665 \text{ }^\circ\text{C.} \end{aligned}$$

Пример 7. При $17 \text{ }^\circ\text{C}$ осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл водного раствора, равно $2,005 \cdot 10^5$ Па. Вычислите молярную массу мочевины.

Решение. Осмотическое давление раствора равно $\pi = c_i \cdot R \cdot T$.

Тогда

$$c_2 = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{2,005 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 290} = 83,158 \text{ моль / м}^3.$$

Так как

$$c_2 = \frac{v_2}{V_{\text{р-ра}}} \Rightarrow v_2 = c_2 \cdot V_{\text{р-ра}} = 83,158 \cdot 25 \cdot 10^{-6} = 0,0021 \text{ моль.}$$

Следовательно, молярная масса мочевины равна

$$M = \frac{m}{v_2} = \frac{0,125}{0,0021} = 59,52 \text{ г / моль.}$$

Пример 8. Определите степень диссоциации (α) и pH раствора пропионовой кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) с концентрацией 0,1 моль / л. Константа диссоциации пропионовой кислоты при 298 К равна $K_a = 1,3 \times 10^{-5}$.

Решение. Пропионовая кислота диссоциирует по реакции:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	\leftrightarrow	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	$+ \text{H}^+$
Исходная концентрация	c_0		0	0
Равновесная концентрация	$c_0 - \alpha c_0$		αc_0	αc_0

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}.$$

Выразим степень диссоциации кислоты:

$$\alpha^2 c_0 + \alpha K_a - K_a = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4c_0 K_a}}{2c_0}.$$

После подстановки

$$\alpha = \frac{-1,3 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,3 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,1} = 0,0113.$$

Так как

$$\begin{aligned} [H^+] &= \alpha \cdot c_0 = 0,0113 \cdot 0,1 = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} \Rightarrow \\ &\Rightarrow pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,95. \end{aligned}$$

Пример 9. Как изменится водородный показатель, если к 10 л воды добавить 1 моль гидроксида натрия?

Решение. Гидроксид натрия диссоциирует по реакции



Так как NaOH — это сильный электролит, то он практически полностью распадается на ионы $\rightarrow \alpha = 100\%$, и значит $c_{\text{NaOH}} = c_{\text{OH}^-}$.

Молярная концентрация NaOH равна

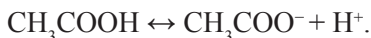
$$c_2 = \frac{v_2}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1}{10} = 0,1 \text{ моль / л} \Rightarrow c_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ моль / л} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(0,1) = 1 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13.$$

$$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 7 \Rightarrow \Delta \text{pH} = 13 - 7 = 6, \text{ т. е. pH увеличится на 6 единиц.}$$

Пример 10. Определите концентрацию в моль / л и г / л раствора уксусной кислоты с $\text{pH} = 4$, если степень диссоциации кислоты 1,3 %.

Решение. Уксусная кислота диссоциирует по реакции



Так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4$, следовательно, $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль / л.

Концентрация катионов водорода определяется через исходную концентрацию кислоты:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 \Rightarrow c_0 = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = \frac{10^{-4}}{0,013} = 0,0077 \text{ моль / л.}$$

$$\begin{aligned} \text{Итак: } c_0 &= 0,0077 \text{ моль / л} = 0,0077 \text{ моль / л} \cdot 60 \text{ г / моль} = \\ &= 0,462 \text{ г / л.} \end{aligned}$$

Задачи для самоконтроля

Задача 1. В 0,1 кг эфира ($M = 74$ г / моль) содержится 0,01 кг нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. при 293 К, а давление пара чистого эфира при этой температуре — 442 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

Ответ: $M = 196,78$ г/моль.

Задача 2. Водный 7,5 % раствор хлорида кальция кипит при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 374 К. Вычислите изотонический коэффициент.

Ответ: $i = 2,63$.

Задача 3. При какой температуре замерзает и кипит 10 % раствор тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в воде?

Ответ: $T_{\text{зам}} = -0,6$ °С; $T_{\text{кип}} = 100,17$ °С.

Задача 4. Определите степень диссоциации дихлоруксусной кислоты, если она диссоциирует в растворе на два иона. Температура замерзания 0,1 М раствора дихлоруксусной кислоты $-0,278$ °С.

Ответ: $\alpha = 49$ %.

Задача 5. Сколько граммов глицерина ($C_3H_8O_3$) следует растворить в 0,001 м³ воды, чтобы осмотическое давление полученного раствора при 17 °С было 2 026 гПа.

Ответ: $m = 7,73$ г.

Задача 6. Температура замерзания чистого бензола 278,5 К, а температура замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфары в 30,55 г бензола, 278,254 К. Криоскопическая постоянная для бензола равна $5,12$ К · кг / моль. Определите молярную массу камфары.

Ответ: $M = 152,74$ г / моль.

Задача 7. Температура замерзания водного раствора сахара равна $-0,216$ °С. Вычислите осмотическое давление раствора при этой температуре, если $K_{\text{кр}} = 1,86$ К · кг / моль, а плотность равна $1,01$ г / см³.

Ответ: $\pi = 2,657 \cdot 10^5$ Па.

Задача 8. Рассчитайте рН и концентрацию OH^- в 0,001 моль / л растворе гидрата аммиака (NH_4OH), если константа диссоциации при 298 К равна $K_b = 1,75 \times 10^{-5}$.

Ответ: рН = 10,1; $[\text{OH}^-] = 1,24 \cdot 10^{-4}$.

Задача 9. Как изменится водородный показатель, если к 10 л воды добавить 0,5 моль соляной кислоты?

Ответ: $\Delta \text{pH} = 5,7$.

4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скоростью реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства R :

$$\omega_i = \frac{1}{R} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (4.1)$$

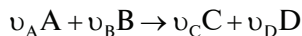
Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем ($R \equiv V$), и изменение количества вещества рассматривают в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе фаз, то реакционным пространством является поверхность ($R \equiv S$), и изменение количества вещества относят к единице поверхности. Далее мы будем рассматривать гомогенные реакции.

Различают среднюю ($\bar{\omega}$) и истинную (ω) скорости, которые определяются соответственно выражениями

$$\bar{\omega}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} \text{ и } \omega_i = \pm \frac{dc_i}{d\tau}, \quad (4.2)$$

где c — концентрация реагирующего вещества, τ — время. Знак этих выражений зависит от того, измеряется ли скорость по убыли концентрации одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. Скорость всегда является величиной положительной. Поэтому в первом случае ставится минус, во втором — плюс. Если измерять концентрации в молях на литр, а время в секундах, то размерность скорости будет: моль / л · с.

Отметим, что изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Поэтому, например, для реакции



$$\omega = -\frac{1}{\nu_A} dc_A = -\frac{1}{\nu_B} dc_B = +\frac{1}{\nu_C} dc_C = +\frac{1}{\nu_D} dc_D, \quad (4.3)$$

т. е. скорость реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции.

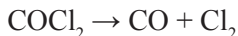
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, среды, в которой протекает реакция, от присутствия катализатора и его концентрации.

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом кинетики: *скорость реакции в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях.*

В соответствии с основным постулатом кинетики для реакции, приведенной выше,

$$\omega = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}. \quad (4.4)$$

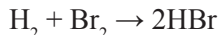
Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется *константой скорости реакции* и численно равен скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Сумма показателей степени $n = n_A + n_B + \dots$ называется *порядком реакции*, а величины n_A, n_B, \dots — *порядком реакции по компонентам А, В и другим соответственно*. Порядок реакции по компонентам может быть как целым, так и дробным, как положительным, так и отрицательным, что объясняется сложным механизмом протекания реакции. Так, скорость реакции разложения фосгена



при температурах от 80 до 180 °С описывается уравнением

$$\omega = -\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{COCl}_2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2},$$

а скорость реакции взаимодействия брома с водородом



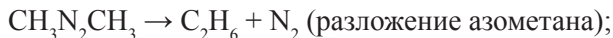
описывается еще более сложным уравнением:

$$\omega = \frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}.$$

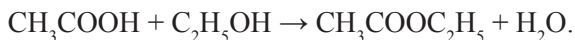
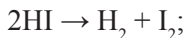
Если же реакция является *элементарной*, т. е. протекает в одну стадию, механизм которой передается уравнением реакции, то величины n_{A} и n_{B} совпадают со стехиометрическими коэффициентами. При этом стехиометрическое уравнение должно быть записано так, чтобы коэффициенты перед формулами реагентов были бы минимальными целыми числами.

Для характеристики элементарных реакций используют понятие молекулярности.

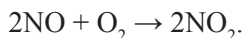
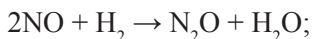
Молекулярность — это число частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для простых реакций, идущих в одну стадию, молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывается каждой из них. Таким образом, для определения молекулярности необходимо знать механизм химической реакции. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции. Примером мономолекулярной реакции могут служить реакции изомеризации, термического разложения:



Примеры бимолекулярных реакций:



Тримолекулярных реакций известно немного. Это, например, реакции



Реакции более высокой молекулярности неизвестны, поскольку одновременное столкновение четырех и более молекул маловероятно.

В отличие от молекулярности порядок реакции — понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизм реакции. Однако зная порядок, можно судить о соответствии ему предполагаемого механизма процесса (т. е. совокупности промежуточных элементарных реакций).

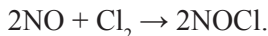
С точки зрения учения о кинетике все химические реакции обратимы, т. е. превращение протекает как в прямом, так и в обратном направлении, но с разными скоростями. Когда скорость прямой и обратной реакций станут равными друг другу, наступает состояние химического равновесия. Однако при определенных условиях (например, когда продукты выводятся из сферы реакции) реакции могут протекать только в одном направлении — до практически полного исчезновения исходных веществ. Такие реакции являются необратимыми или односторонними. Кинетические уравнения односторонних реакций различных порядков представлены в следующей таблице.

**Кинетические уравнения односторонних реакций
различных порядков**

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Размерность константы скорости	Период полупревращения, $\tau_{1/2}$
0	$c_0 - c = k \cdot \tau$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}$
1	$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau$	с^{-1}	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$
3	$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}$

Решение задач

Пример 1. Оцените порядок элементарной реакции по каждому компоненту и общий порядок реакции:



Решение. Согласно основному постулату химической кинетики скорость данной реакции равна

$$\omega = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Cl}_2}.$$

Тогда порядок по первому компоненту NO равен $n_1 = 2$; порядок по второму компоненту $\text{Cl}_2 - n_2 = 1$; общий порядок реакции равен сумме порядков по компонентам — $n = 2 + 1 = 3$.

Пример 2. Скорость реакции $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ при температуре 55°C равна $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль / л · с. Получите численные значения скоростей по компонентам N_2O_5 , NO_2 и O_2 .

Решение: Скорость реакции связана со скоростью расходования N_2O_5 и скоростями образования NO_2 и O_2 соотношением

$$\omega = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{d\tau} = \frac{1}{4} \frac{dc_{\text{NO}_2}}{d\tau} = \frac{dc_{\text{O}_2}}{d\tau} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \cdot \text{с}.$$

Из этого соотношения видно, что скорость расходования N_2O_5 в два раза меньше, чем скорость образования NO_2 , и в два раза больше, чем скорость образования O_2 :

$$\omega_{\text{N}_2\text{O}_5} = -2 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \cdot \text{с};$$

$$\omega_{\text{NO}_2} = 4 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \cdot \text{с};$$

$$\omega_{\text{O}_2} = 1 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \cdot \text{с}.$$

Пример 3. Известно, что реакция $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ протекает в жидкой фазе и имеет нулевой порядок. Константа скорости этой реакции равна $0,05$ моль / л · мин. За какое время прореагирует половина исходного вещества, если начальная концентрация

вещества А равна 2 моль / л. Сколько времени необходимо, чтобы исходное вещество израсходовалось полностью.

Решение. Выражение для скорости реакции нулевого порядка имеет вид

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^0 = k,$$

где k — константа скорости; c_A — концентрация вещества А. Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$\int_{c_0}^c -dc_A = \int_0^{\tau} k \cdot d\tau \Rightarrow c_0 - c = k \cdot \tau,$$

где c_0 — начальная концентрация исходного вещества А, отвечающая моменту времени, равному нулю; c — концентрация этого же вещества к моменту времени τ .

Найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \left(c_0 - \frac{c_0}{2} \right) = \frac{c_0}{2 \cdot k} = \frac{2}{2 \cdot 0,05} = 20 \text{ мин.}$$

Время, за которое исходное вещество израсходуется полностью:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot (c_0 - c) = \frac{1}{0,05} \cdot (2 - 0) = 40 \text{ мин.}$$

Пример 4. Константа скорости для реакции первого порядка $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320°C . Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

Решение. Выражение для скорости реакции первого порядка имеет вид:

$$\omega = -\frac{dc_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{SO}_2\text{Cl}_2},$$

где k — константа скорости; $c_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ — концентрация SO_2Cl_2 . Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{c_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \Rightarrow \ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau,$$

где c_0 — начальная концентрация SO_2Cl_2 в момент времени $\tau = 0$; c — текущая концентрация SO_2Cl_2 к моменту времени τ . Примем c_0 за 100 %. Тогда

$$\ln \frac{100}{c} = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 3600 = 0,1584 \Rightarrow c = 85 \, \%.$$

Следовательно, через 2 часа разложится

$$100 \, \% - 85 \, \% = 15 \, \% \text{ SO}_2\text{Cl}_2.$$

Пример 5. Исследование α — радиоактивного изотопа полония — показало, что за 14 дней его активность уменьшилась на 6,85 %. Определить период полураспада и рассчитать, в течение какого времени он разложится на 90 %.

Решение. Данная реакция относится к реакциям первого порядка, следовательно, константу скорости реакции можно определить как

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Примем исходную концентрацию изотопа c_0 за 100 %, а текущую концентрацию — $c = 100 \, \% - 6,85 \, \% = 93,15 \, \%$. Тогда

$$k = \frac{1}{14} \ln \frac{100}{100 - 6,85} = 0,00507 \text{ дней}^{-1}.$$

Период полураспада для реакции первого порядка равен

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{2 \cdot c_0}{c_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,00507} = 137 \text{ дней}.$$

Время, за которое изотоп разложится на 90 %:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{0,00507} \ln \frac{100}{100 - 90} = 454 \text{ дня}.$$

Пример 6. Разложение некоторого вещества А ($c_0 = 1$ моль / л) является реакцией второго порядка. Сколько вещества А останется через 30 минут, если через 15 минут после начала реакции исходная концентрация вещества А уменьшилась вдвое.

Решение. Выражение для скорости реакции второго порядка имеет вид:

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^2,$$

где k — константа скорости; c_A — концентрация вещества А.

Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \Rightarrow \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau,$$

где c_0 — начальная концентрация вещества А в момент времени $\tau = 0$; c — текущая концентрация А к моменту времени τ .

Определим константу скорости реакции:

$$\text{так как } c = \frac{c_0}{2},$$

$$\text{то } k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{\tau \cdot c_0} = \frac{1}{15 \cdot 1} = 0,0667 \text{ л / моль} \cdot \text{мин.}$$

Тогда через 30 минут текущая концентрация А равна:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot \tau = 1 + 0,0667 \cdot 30 = 3 \Rightarrow c = \frac{1}{3} = 0,33 \text{ моль / л.}$$

Пример 7. Реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ протекает как реакция третьего порядка. При температуре 570 К константа скорости этой реакции равна $2,68 \cdot 10^3 \text{ л}^2 / \text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Определите период полураспада компонентов, если их начальные концентрации равны 0,5 моль / л.

Решение. Выражение для скорости реакции третьего порядка (при одинаковых концентрациях исходных веществ) имеет вид:

$$\omega = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^3,$$

где k — константа скорости; c_A — концентрация исходных веществ. Разделим переменные и проинтегрируем данное выражение:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc_A}{c_A^3} = \int_0^\tau k \cdot d\tau \Rightarrow \frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = k \cdot \tau,$$

где c_0 — начальная концентрация исходных вещества в момент времени $\tau = 0$; c — текущая концентрация исходных веществ к моменту времени τ .

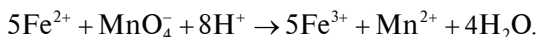
Период полураспада для реакции третьего порядка равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{2\left(\frac{c_0}{2}\right)^2} - \frac{1}{2c_0^2} \right) = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2c_0^2} = \frac{3}{2,68 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 0,5^2} = 0,00224 \text{ с.}$$

Задачи для самоконтроля

Задача 1. Экспериментально установлено, что скорость химической реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ равна $\omega = k \cdot c_{\text{CO}}^0 \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1,5}$. Укажите общий порядок данной реакции. Можно ли считать, что данная реакция является элементарной? Зависит ли скорость протекания данной реакции от концентрации CO.

Задача 2. Окисление сульфата железа перманганатом калия описывается уравнением



В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила 0,213 моль / л · с. Чему равна скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент времени?

Ответ: $\omega_{\text{Fe}^{3+}} = 1,065$ моль / л · с; $\omega_{\text{H}^+} = 1,704$ моль / л · с.

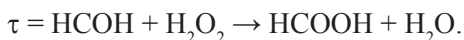
Задача 3. Для $^{235}\text{урана}$ период полураспада равен $7,13 \cdot 10^4$ лет. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание $^{235}\text{урана}$ в образце уменьшится на 5 %.

Ответ: $k = 9,72 \cdot 10^{-6} \text{ лет}^{-1}$; $\tau = 5277$ лет.

Задача 4. Константа скорости разложения хлорида фенилдиазония $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_{(\text{aq})} + \text{N}_{2(\text{r})}$ в воде при 323 К равна $0,071 \text{ мин}^{-1}$. Сколько времени будет проходить реакция при начальной концентрации фенилдиазония, равной $0,05 \text{ моль / л}$, чтобы его концентрация в растворе стала равной $0,0002 \text{ моль / л}$.

Ответ: 78 мин.

Задача 5. В результате реакции второго порядка:



Через 2 часа при температуре 60°C прореагировало $0,215 \text{ моль / л}$ исходных веществ. Начальные концентрации компонентов были равны $0,5 \text{ моль / л}$. Рассчитайте константу скорости реакции и определите время, за которое прореагировало 90 % исходных веществ.

Ответ: $k = 0,75 \text{ моль / л} \cdot \text{час}$; $\tau = 24$ часа.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термодинамические данные для некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f^{\circ}}$, кДж/моль	S° , Дж/К · моль	$\Delta G_{f^{\circ}}$, кДж/моль	\bar{C}_p° , Дж/К · моль	Температурный интервал, К
$\text{Ag}_{(\text{тв})}$	0	42,55	0	25,44	273–1 234
$\text{AgBr}_{(\text{тв})}$	–100,42	107,11	–97,02	52,3	298–700
$\text{AgCl}_{(\text{тв})}$	–126,78	96,23	–109,54	50,79	298–725
$\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	–30,54	121,75	–10,90	65,86	298–500
$\text{Al}_{(\text{тв})}$	0	28,33	0	24,35	273–932
$\text{AlCl}_3_{(\text{тв})}$	–704,17	109,29	–628,58	91,00	273–453
$\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{тв})}$	–1 675,69	50,92	–1 582,27	79,04	298–1 800
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{(\text{тв})}$	–3 441,80	239,20	–3 100,87	259,41	298–1 100
$\text{C}_{(\text{алмаз})}$	1,83	2,37	2,83	6,11	298–1 200
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	5,74	0	8,54	298–2 500
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	222,98	0	33,93	298–3 000
$\text{CaC}_2_{(\text{тв})}$	–59,83	69,96	–64,85	62,72	298–720
$\text{Ca}(\text{OH})_2_{(\text{тв})}$	–985,12	83,39	–897,52	87,49	298–600
$\text{CO}_{(\text{г})}$	–110,53	197,55	–137,15	29,14	298–2 500
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	–393,51	213,66	–394,37	37,11	298–2 500
$\text{COCl}_2_{(\text{г})}$	–219,50	283,64	–205,31	57,76	298–1 000
$\text{CH}_4_{(\text{г})}$	–74,85	186,27	–50,85	35,71	298–1 500
$\text{C}_2\text{H}_6_{(\text{г})}$	–84,67	229,49	–32,93	52,64	298–1 500
$\text{C}_2\text{H}_2_{(\text{г})}$	226,75	200,82	209,21	43,93	298–1 000
$\text{C}_8\text{H}_{18(\text{г})}$	–208,45	466,73	16,32	188,87	298–1 000
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	–238,57	126,78	–166,27	81,60	—
$\text{Cu}_{(\text{тв})}$	0	33,14	0	24,43	298–1 357
$\text{CuO}_{(\text{тв})}$	–162,00	42,63	–134,26	42,30	298–1 359
$\text{CuS}_{(\text{тв})}$	–53,14	66,53	–53,58	47,82	298–1 273
$\text{F}_{2(\text{г})}$	0	202,67	0	31,30	298–2 000
$\text{Fe}_{(\text{тв})}$	0	27,15	0	24,98	298–700
$\text{FeO}_{(\text{тв})}$	–264,85	60,75	–244,30	49,92	298–1 650
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{тв})}$	–822,16	87,45	–740,34	103,76	298–1 000

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta H_f,$ кДж/моль	$S^0,$ Дж/К · моль	$\Delta G_f,$ кДж/моль	$\bar{C}_p,$ Дж/К · моль	Температурный интервал, К
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$	-1 117,13	146,19	-1 014,17	150,79	298–866
H_2	0	130,52	0	28,83	298–3 000
$\text{HBr}_{(\text{г})}$	-36,38	198,58	-53,43	29,14	298–1 600
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,31	186,79	-95,30	29,14	298–2 000
$\text{HF}_{(\text{г})}$	-273,30	173,67	-275,41	29,14	298–2 500
$\text{HI}_{(\text{г})}$	26,36	206,48	1,58	29,16	298–2 000
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,81	188,72	-228,61	33,61	298–2 500
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,83	69,95	-237,23	75,30	273–380
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	-187,86	109,60	-120,52	89,33	298–450
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-20,60	205,70	-33,50	33,44	298–1 800
$\text{KBr}_{(\text{тв})}$	-393,80	95,94	-380,60	52,30	298–543
$\text{KCl}_{(\text{тв})}$	-436,68	82,55	-408,93	51,49	298–1 000
$\text{KClO}_{3(\text{тв})}$	-391,20	142,97	-289,80	100,25	—
$\text{KClO}_{4(\text{тв})}$	-430,12	151,04	-300,58	112,40	—
$\text{Mn}_{(\text{а})}$	0	32,01	0	26,28	298–980
$\text{MnO}_{(\text{тв})}$	-385,10	61,50	-363,34	44,10	298–1 800
$\text{MnO}_{2(\text{тв})}$	-521,49	53,14	-466,68	54,02	298–523
$\text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$	-1 387,60	154,81	-1 282,91	148,08	298–1 445
$\text{MnS}_{(\text{тв})}$	-214,35	80,75	-219,36	49,92	298–1 800
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	192,50	0	29,12	298–2 500
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-45,94	192,66	-16,48	35,16	298–1 800
$\text{NO}_{(\text{г})}$	91,26	210,64	87,58	29,86	298–2500
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	34,19	240,06	52,29	36,66	298–1 500
$\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$	82,01	219,83	104,12	38,62	298–2 000
$\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{тв})}$	-513,21	94,81	-449,81	90,89	298–785
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{тв})}$	-1 130,80	138,80	-1 048,20	111,30	298–723
$\text{Ni}_{(\text{а})}$	0	29,87	0	26,07	298–633
$\text{NiO}_{(\text{тв})}$	-239,74	37,99	-211,60	44,31	298–525
$\text{NiS}_{(\text{тв})}$	-79,50	52,97	-76,87	47,11	273–597
$\text{NiSO}_{4(\text{тв})}$	-873,49	103,85	-763,76	97,70	298–1 200

Окончание таблицы

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	S° , Дж/К · моль	ΔG_f° , кДж/моль	\bar{C}_{p° , Дж/К · моль	Температурный интервал, К
$O_{2(r)}$	0	205,04	0	29,37	298–3 000
$Pb_{(тв)}$	0	64,81	0	26,82	298–601
$PbO_{(тв)}$	–217,61	68,70	–188,20	45,77	298–1 000
$PbO_{2(тв)}$	–276,56	71,92	–217,55	64,77	298–1 000
$PbS_{(тв)}$	–100,42	91,21	–98,77	49,48	298–1 392
$S_{(ромб)}$	0	31,92	0	22,68	273–368
$SO_{2(r)}$	–296,90	248,07	–300,21	39,87	298–2 000
$SO_{3(r)}$	–395,85	256,69	–371,17	50,09	298–1 300
$SbCl_{3(тв)}$	–381,16	183,26	–322,45	43,10	273–346
$Sb_2O_{3(тв)}$	–715,46	132,63	–636,06	111,76	298–930
$Sb_2O_{5(тв)}$	–1 007,51	125,10	–864,74	117,61	298–500
$Sb_2S_{3(тв)}$	–157,74	181,59	–156,08	123,22	273–820
$SiF_{4(r)}$	–1 614,94	282,38	–1 572,66	73,64	298–1 000
$SiH_{4(r)}$	34,73	204,56	57,18	42,89	298–1 500
$SiO_{2(тв)}$	–910,94	41,84	856,67	44,43	298–846
$Ti_{(тв)}$	0	30,63	0	25,02	298–1 155
$TiCl_{4(ж)}$	–804,16	252,40	–737,32	145,20	298–410
$TiO_{2(тв)}$	–944,75	50,33	–889,49	55,04	298–2 140
$Zn_{(тв)}$	0	41,63	0	25,44	273–690
$ZnO_{(тв)}$	–348,11	43,51	–318,10	40,25	298–1 600
$ZnS_{(тв)}$	–205,18	57,66	–200,44	45,36	298–1 290
$ZnSO_{4(тв)}$	–981,36	110,54	–870,12	99,06	298–1 020
$Zn(OH)_{2(тв)}$	–645,43	76,99	–555,92	74,27	—

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Стромберг А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Высш. шк. 1999. — 527 с.
- Горшков В. И.* Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — М. : Бином ; Лаборатория знаний. 2006. — 407 с.
- Петров А. Н.* Химическая термодинамика / А. Н. Петров. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. 2006. — 298 с.
- Петров А. Н.* Избранные главы химии для физиков / А. Н. Петров, В. Ф. Ковальчук. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. 2001. — 189 с.
- Глинка Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. — М. : Изд-во «Интеграл-Пресс». 2000. — 727 с.
- Еремин В. В.* Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. — М. : Изд-во «Экзамен», 2005. — 480 с.
- Стромберг А. Г.* Сборник задач по химической термодинамике / А. Г. Стромберг, Х. А. Лельчук, А. И. Картушинская. — М. : ИД «Альянс», 2009. — 192 с.

Учебное издание

Цветков Дмитрий Сергеевич
Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХИМИЯ:
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Теория и упражнения

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Н. Ю. Михайлов, Л. А. Хухарева*

План выпуска 2017 г. Подписано в печать 11.12.2017.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 5,5. Усл. печ. л. 7,0. Тираж 50 экз. Заказ № 123.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4

Тел.: +7 (343) 350-56-64, 358-93-22

Факс: +7 (343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

<http://print.urfu.ru>

